

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-274295
(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl. G03C 8/40
G03C 8/40
G03C 8/40
G03C 1/035
G03C 1/42
G03C 7/392
G03C 7/407

(21)Application number : 09-021771 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 04.02.1997 (72)Inventor : ASAMI MASAHIRO
MATSUMOTO KAZUHIKO
TAGUCHI TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 08 46822 Priority date : 09.02.1996 Priority country : JP

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL AND COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photographic material for photographing capable of forming an image easily and rapidly and reducing an environmental load.

SOLUTION: This photographic material has at least one photographic layer comprising photosensitive silver halide, a developing agent, a color coupler, and a binder on a support, and a processing agent containing a base and/or a base precursor is formed on another support, and this photographic material is exposed and both of the photographic material and the processing agent layer are applied to each other with a small amount of water between both interposed, and an image is formed by heating them. In this case, at least 2 kinds of silver halide emulsions having photosensitivity in the same wavelength regions and different from each other in an average grain projection area are used so that the larger the average grain projection area is made in the emulsion, a ratio of the number of the silver halide grains per unit area of the photographic material may be made the greater than the ratio obtained by dividing the coated silver amount of the emulsion by the average grain projection area to the 3/2 power.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-274295

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 C 8/40	5 0 2		G 03 C 8/40	5 0 2
	5 0 3			5 0 3
	5 0 5			5 0 5
1/035			1/035	K
1/42			1/42	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全47頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平9-21771	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成9年(1997)2月4日	(72)発明者	浅見 正弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-46822	(72)発明者	松本 和彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(32)優先日	平8(1996)2月9日	(72)発明者	田口 敏樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料およびカラー画像形成方法

(57)【要約】

【課題】簡易、迅速で環境に対する負荷の少ない画像形成が可能な撮影用感光材料を提供する。

【解決手段】支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬、カラーカプラーおよびバインダーよりなる少なくとも一層の写真感光性層を有する感光材料と、支持体上に塩基および/または塩基ブンカーサーを含有する処理材料とを、感光材料の露光後、少量の水を感光材料と処理材料の間に存在させた状態で貼り合わせて加熱することにより画像を形成させるハロゲン化銀カラー写真感光材料で、同一の波長領域に感光性を有しつつ平均粒子投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤を、感光材料の単位面積当たりのこれら各乳剤のハロゲン化銀粒子個数の比が、平均粒子投影面積の大きい乳剤ほど、乳剤の塗布銀量を平均粒子投影面積の3/2乗で除した値の比よりも大きくなるように併用する。

【特許請求の範囲】

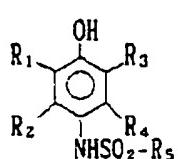
【請求項1】 支持体上に感光性ハロゲン化銀粒子、現像主薬、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物、およびバインダーよりなる少なくとも一層の写真感光性層を含む写真構成層を塗設したハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該感光材料と、支持体上に塩基および／または塩基プロンカーサーを含有する処理層を含む構成層を塗設した処理材料とを、該感光材料の露光後、これら材料の全塗布膜の最大膨潤に要する水の1/10から1倍に相当する水を該感光材料と該処理材料との間に存在させた状態で貼り合わせて加熱することにより該感光材料中に画像を形成させるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該写真構成層には同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均粒子投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤が含まれており、これら各乳剤の感光材料の単位面積当たりのハロゲン化銀粒子個数の比（最も平均粒子投影面積の小さい乳剤を基準1とする。）が、平均粒子投影面積の大きい乳剤ほど、乳剤の塗布量を平均粒子投影面積の3/2乗で除した値の比（最も平均粒子投影面積の小さい乳剤を基準1とする。）よりも大きいことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 該ハロゲン化銀乳剤の少なくとも一種が、ハロゲン化銀粒子の内部にハロゲン組成の異なる複数の層よりなる積層構造を有する沃臭化銀よりなり、自身より粒子内部側に隣接した層および粒子表面側に隣接した層のいずれよりも沃度含有率が高い層を少なくとも一つ有する粒子よりなるハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 該現像主薬が下記一般式I、II、IIIあるいはIVで表される化合物であることを特徴とする請求項1あるいは2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

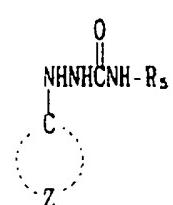
【化1】

一般式I



【化2】

一般式II



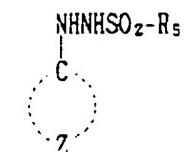
【化3】

一般式III



【化4】

一般式IV



式中、R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキカルボニル基、アリールオキカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基またはアシルオキシ基を表し、R₅はアルキル基、アリール基または複素環基を表す。Zは（複素）芳香環を形成する原子群を表し、Zがベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数（σ）の合計値は1以上である。R₆はアルキル基を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表す。R₇、R₈は水素原子または置換基を表し、R₇、R₈が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。さらに、一般式I～IVの各々には分子に油溶性を付与するため、炭素数8以上のバラスト基を少なくとも1つ含む。

【請求項4】 請求項1、2あるいは3のハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光した後、感光材料と処理材料の最大膨潤に要する水量の合計の1/10から1倍に相当する水を感光材料または処理材料との間に存在させた状態で貼り合わせて60℃以上100℃以下の温度で5秒以上60秒以内加熱することにより該感光材料中に画像を形成させることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は画像を記録する新規なハロゲン化銀カラー写真感光材料と、それを用いたカラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀を利用した写真感光材料は近年ますます発展し、現在では簡易に高画質のカラー画像を入手することが可能となっている。たとえば通常カラー写真と呼ばれる方式ではカラーネガフィルムを用いて撮影を行い、現像後のカラーネガフィルムに記録され

た画像情報を光学的にカラー印画紙に焼き付けることでカラープリントを得る。近年ではこのプロセスは高度に発達し、大量のカラープリントを高効率で生産する大規模な集中拠点であるカラーラボあるいは店舗に設置された小型、簡易のプリントプロセッサである所謂ミニラボの普及により誰でもがカラー写真を手軽に楽しめるようになっている。

【0003】現在普及しているカラー写真の原理は、減色法による色再現を採用している。一般的なカラーネガでは透過支持体上に青、緑、そして赤色領域に感光性を付与した感光素子であるハロゲン化銀乳剤を用いた感光性層を設け、それらの感光性層中には各々が補色となる色相であるイエロー、マゼンタそしてシアンの色素を形成する所謂カラーカプラーを組合せて含有させてある。撮影により像様の露光を施されたカラーネガフィルムは芳香族第一級アミン現像主薬を含有するカラー現像液中に現像される。この時、感光したハロゲン化銀粒子は現像主薬によって現像すなわち還元され、同時に生成する現像主薬の酸化体と上記のカラーカプラーのカップリング反応によって各色素が形成される。現像によって生じた金属銀（現像銀）と、未反応のハロゲン化銀とをそれぞれ漂白および定着処理によって取り除くことで色素画像を得る。同様な感光波長領域と発色色相の組合せを有する感光性層を反射支持体上に塗設したカラー感光材料であるカラー印画紙に現像処理後のカラーネガフィルムを通して光学的な露光を与え、これも同様の発色現像と漂白、定着処理とを施すことでオリジナルの光景を再現した、色素画像よりなるカラープリントを得ることができること。

【0004】これらのシステムは現在広く普及しているが、その簡易性を高める要求はますます強くなりつつある。第一には、上述した発色現像および漂白、定着処理を行うための処理浴は、その組成や温度を精密に制御する必要があり、専門的な知識と熟練した操作を必要とする。第二に、これらの処理液中には発色現像主薬や漂白剤である鉄キシート化合物など環境的にその排出の規制が必要な物質が含有されており、現像機器類の設置には専用の設備を必要とする場合が多い。第三に、近年の技術開発によって短縮されたとはいえ、これらの現像処理には時間を要し、迅速に記録画像を再現する要求に対しては未だ不十分といわざるを得ない。こうした背景から、現在のカラー画像形成システムにおいて用いられている発色現像主薬や漂白剤を使用しないシステムを構築することで環境上の負荷を軽減し、簡易性を改良することへの要求はますます高まりつつある。

【0005】これらの観点に鑑み、多くの改良技術の提案がなされている。例えば、IS & T's 48th Annual Conference Proceedings 180頁には、現像反応で生成した色素を媒染層に移動させた後、剥離することで現像銀や未反応のハロゲン化銀を除去し、従来カラー写真処理

に必須であった漂白定着浴を不要にするシステムが開示されている。しかしながら、ここで提案されている技術では発色現像主薬を含有する処理浴での現像処理は依然として必要であり、環境上の問題は解決されているとは言い難い。発色現像主薬を含む処理液の不要なシステムとして、富士写真フィルム株式会社よりピクトコグラフィーシステムが提供されている。このシステムは、塩基ブンカーサーを含有する感光部材に少量の水を供給し、受像部材と貼り合わせ、加熱することで現像反応を生じさせている。この方式は、先に述べた処理浴を用いない点で環境上有利である。しかしながら、この方式は形成された色素を色素固定層に固定し、これを色素画像として観賞する用途に用いるものであるため、撮影用の記録材料として利用できるシステムの開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】こうした点に鑑み、環境負荷の少ない、簡易な画像記録が可能な撮影用感光材料を上記のシステムを応用して種々検討を行ったが、現行システムに比較して画質上の問題が生じることがわかった。第一にこれら的方式で十分な画像濃度を得ようとすると粒状が著しく悪化することが明らかになった。こうした粒状の悪化は得られる画像の画質を損ない、短時間の簡易な処理が可能な感光材料を撮影用に供するという目的にはそぐわない。第二に、これら的方式を用いたときに良好な現像性と広い露光ラチチュードとを両立することが難しく、これもまた短時間の簡易な処理が可能な感光材料を撮影用に供するという目的には障害となるものであった。これまでに述べてきたことから明らかのように、本発明の第一の目的は、簡易、迅速で環境に対する負荷の少ない画像形成が可能な撮影用感光材料を提供することにある。さらに、簡易、迅速な処理であっても良好な粒状性と露光ラチチュードを与えることのできる優れたカラー写真感光材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の本発明により効果的に達成された。

- 1) 支持体上に感光性ハロゲン化銀、現像主薬、現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって色素を形成する化合物、およびバインダーによる少なくとも一層の写真感光性層を含む写真構成層を塗設したハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該感光材料と、支持体上に塩基および/または塩基ブンカーサーを含有する処理層を含む構成層を塗設した処理材料とを、該感光材料の露光後、これら材料の全塗布膜の最大膨潤に要する水の1/10から1倍に相当する水を該感光材料と該処理材料との間に存在させた状態で貼り合わせて加熱することにより該感光材料中に画像を形成させるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該写真構成層には同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均粒子投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤が含まれており、

これら各乳剤の感光材料の単位面積当たりのハロゲン化銀粒子個数の比（最も平均粒子投影面積の小さい乳剤を基準1とする。）が、平均粒子投影面積の大きい乳剤ほど、乳剤の塗布銀量を平均粒子投影面積の3/2乗で除した値の比（最も平均粒子投影面積の小さい乳剤を基準1とする。）よりも大きいことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

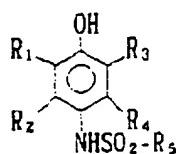
【0008】2) 該ハロゲン化銀乳剤の少なくとも一種が、ハロゲン化銀粒子の内部にハロゲン組成の異なる複数の層よりなる積層構造を有する沃臭化銀よりなり、自身より粒子内部側に隣接した層および粒子表面側に隣接した層のいずれよりも沃度含有率が高い層を少なくとも一つ有する粒子よりなるハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする1) 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】3) 該現像主薬が下記一般式I、II、IIIあるいはIVで表される化合物であることを特徴とする1) あるいは2) 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】

【化5】

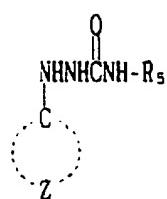
一般式I



【0011】

【化6】

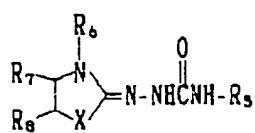
一般式II



【0012】

【化7】

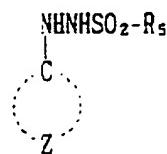
一般式III



【0013】

【化8】

一般式IV



【0014】式中、R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミ

ド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキカルボニル基、アリールオキカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基またはアシルオキシ基を表し、R₅はアルキル基、アリール基または複素環基を表す。Zは(複素)芳香環を形成する原子群を表し、Zがベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数(σ)の合計値は1以上である。R₆はアルキル基を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表す。R₇、R₈は水素原子または置換基を表し、R₇、R₈が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。さらに、一般式I～IVの各々には分子に油溶性を付与するため、炭素数8以上のバラスト基を少なくとも1つ含む。

【0015】4) 1)、2) あるいは3) のハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光した後、感光材料と処理材料の最大膨潤に要する水量の合計の1/10から1倍に相当する水を感光材料または処理材料との間に存在させた状態で貼り合わせて60℃以上100℃以下の温度で5秒以上60秒以内加熱することにより該感光材料中に画像を形成させることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0016】常用の液現像写真システムに対して高温で現像を行う所謂熱現像方式において好ましいハロゲン化銀はこれまでにも種々提案されている。例えば特公平2-48101号公報明細書には粒子径が粒子厚みの5倍以上の平板状ハロゲン化銀を熱現像カラー感光材料に用いることで加熱現像進行性を改良する技術が開示されている。また、特開昭62-78555号公報明細書には沃化銀含有率が4～40モル%であって、粒子厚みに対する粒径の比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子を有機銀塩1モルに対して0.05～1モル含有させることで熱現像感光材料の長期保存安定性を改良する技術が開示されている。さらに、特開昭62-79447号公報明細書には粒子厚みに対する粒径の比が5以上の平板状感光性ハロゲン化銀粒子と、沃化銀含有率が4～40モル%であって、平均粒径が0.4μm以下の感光性ハロゲン化銀粒子とを含有させることで熱現像時の感度と最高濃度を改良する技術が開示されている。

【0017】しかしながら、これらの技術はいずれもプリント用途の写真感光材料を目的としたものであるため、本発明のように加熱現像方式で撮影用の感光材料を構成しようとした場合に必須となる粒状度を改良するための技術とは全く別個の技術であり、したがって、これらを適用しても本発明の目的は達成されない。従来写真

撮影の用いられてきたカラーネガティブフィルムにおいては、目的の粒状度を達成するためにハロゲン化銀乳剤の改良もさることながら、現像主葉の酸化体とのカップリング反応に際して現像抑制性の化合物を放出する所謂D I Rカプラーを用いるなどの技術を組み込んできた。本発明の感光材料においては、D I Rカプラーを用いない場合でも優れた粒状度が得られる、さらにD I R化合物を組み合わせるならば粒状度はますます優れたものになる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明においてオリジナルのシーンを記録し、カラー画像として再現するのに用いる感光材料を構成するには、基本的に減色法の色再現用いることができる。すなわち、青、緑そして赤の領域に感光性を有する少なくとも3種の感光層を設置し、各感光層には自身の感光波長領域とは補色の関係であるイエロー、マゼンタそしてシアンの色素を形成しうるカラーカプラーを含有させることで原シーンのカラー情報を記録することができる。このようにして得られた色素画像を通して同様の感光波長と発色色相の関係を有するカラー印画紙に露光することでオリジナルのシーンを再現することができる。また、オリジナルのシーンの撮影によって得られた色素画像の情報はスキャナー等によって読み取り、この情報を基に観賞用の画像を再現することもできる。

【0019】本発明の感光材料として、3種以上の波長領域に感光度を有する感光層を設けことも可能である。また、感光波長領域と発色色相との間に上記のような補色以外の関係を持たせることも可能である。このような場合には、上述のように画像情報を取り込んだ後、色相変換等の画像処理を施すことでオリジナルの色情報を再現することができる。

【0020】本発明においては、同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均粒子投影面積の異なる少なくとも二種類のハロゲン化銀乳剤を併用する必要がある。本発明にいう同一の波長領域に感光性を有するというのは、実効的に同一の波長領域に感光度を有することを指す。従って、分光感度分布が微妙に異なる乳剤であっても主たる感光領域が重なっている場合には同一の波長領域に感光性を有する乳剤を見なす。本発明においてこれらの同一の波長領域に感光性を有し、かつ平均粒子投影面積の異なる複数の乳剤を併用するには、乳剤ごとに別個の感光層を設けてもよいし、一つの感光層に上記複数の乳剤を混合して含有せしめてもよい。これらの乳剤を別個の感光層中に含有させた場合、組み合せるカラーカプラーは同一の色相を有するものを用いるのが好ましいが、異なる色相に発色するカプラーを混合して感光層ごとの発色色相を異なるものとしたり、それぞれの感光層に発色色相の吸収プロファイルの異なるカプラーを用いることもできる。

【0021】本発明においては、これらの同一の波長領域に感光性を有する乳剤を塗布するに当たって、これらの乳剤の感光材料の単位面積当たりのハロゲン化銀粒子個数の比が、平均粒子投影面積の大きい乳剤ほど、乳剤の塗布銀量をその乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子投影面積の $3/2$ 乗で除した値の比よりも大きくなるように構成する必要がある。詳しくは、平均粒子投影面積の最も小さい乳剤を乳剤aとし、乳剤b、乳剤c、…と面積は大きいとしたとき、乳剤aの単位面積当たりのハロゲン化銀粒子の個数をK_a、乳剤bの個数をK_b、乳剤cの個数をK_cとし、その比を最も平均粒子投影面積の最も小さい乳剤aの個数K_aを1として、乳剤b、c…それぞれのPをP_b、P_c、…とする。また、乳剤a、乳剤b、乳剤c…の塗布銀量を平均粒子面積の $3/2$ 乗で除した値HをH_a、H_b、H_c…とし、それらの比を最も平均粒子投影面積の最も小さい乳剤aの値H_aを1として、乳剤b、c…それぞれのQをQ_b、Q_c、…とする。その場合、平均粒子投影面積の大きい乳剤ほど、比Pが、比Qより大きいとは、P_aとQ_aの比較(=1)よりも、P_bがQ_bより大きい(>1)であることをいい、更に平均粒子投影面積の大きい乳剤cのP_cとQ_cの関係は、P_bとQ_bの差よりも更に大きな大小関係となることをいう。すなわち、…>P_c/Q_c>P_b/Q_b>P_a/Q_aの関係であることをいう。こうした構成をとることで高温に加熱した現像条件においても良好な粒状性を有する画像を得ることができる。また、高い現像性と広い露光ラチチュードを同時に満足することもできる。

【0022】本発明に用いる乳剤のハロゲン組成は任意であるが沃臭化銀、臭化銀が好ましく用いられる。本発明の乳剤は塩化銀を含んでもよいが、塩化銀含有率は好ましくは8モル%以下、より好ましくは3モル%以下である。ハロゲン化銀粒子の内部にハロゲン組成の異なる複数の層よりなる積層構造を有する沃臭化銀よりなり、自身より粒子内部側に隣接した層および粒子表面側に隣接した層のいずれよりも沃度含有率が高い層を少なくとも一つ有する粒子よりなるハロゲン化銀乳剤を用いることがさらに好ましい。

【0023】本発明のハロゲン化銀粒子は、粒子の厚みより直径の大きい所謂平板状粒子が好ましく用いられる。平板状粒子の形状は粒子直径を厚みで除した比が2以上が好ましく、5以上がさらに好ましい。これらハロゲン化銀粒子の形状は、ハロゲン化銀粒子と、大きさの標準として用いる参照用のラテックス球とを同時に重金属などでシャドウイングを施したカーボンレプリカ法で電子顕微鏡観察することで測定できる。ここにハロゲン化銀粒子の直径とは、粒子の投影面積に等しい円の直径をいう。本発明において用いられるハロゲン化銀粒子の直径は、好ましくは0.1~10μm、より好ましくは0.3~5μm、特に好ましくは0.5~4μmである。

る。

【0024】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤としては、具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌（以下RDと略記する）No. 17, 029（1978年）、同No. 17, 643（1978年12月）22～23頁、同No. 18, 716（1979年1月）648頁、同No. 307, 105（1989年1月）863～865頁、特開昭62-253, 159号、同64-13, 546号、特開平2-236, 546号、同3-110, 555号およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ボールモンテ社刊（P. Glafkides, Chemie et Phisique Photographique, Paul Montel, 1967）

、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966）、ゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964）等に記載されている方法を用いて調製したハロゲン化銀乳剤の中から選ぶことができる。

【0025】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去するいわゆる脱塩を行うことが好ましい。このための手段として、ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いても良く、また多価アニオンより成る無機塩類（例えば硫酸ナトリウム）、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、あるいはゼラチン誘導体（例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど）を利用した沈降法を用いても良い。沈降法が好ましく用いられる。

【0026】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤は、種々の目的でイリジウム、ロジウム、白金、カドミウム、亜鉛、タリウム、鉛、鉄、オスミウムなどの重金属を含有させても良い。これらの化合物は、単独で用いても良いしまた2種以上組み合わせて用いてもよい。添加量は、使用する目的によるが一般的には、ハロゲン化銀1モルあたり 10^{-9} ～ 10^{-3} モル程度である。また含有させる時には、粒子は均一に入れてもよいし、また粒子の内部や表面に局在させてもよい。具体的には、特開平2-236, 542号、同1-116, 637号、特願平4-126, 629号等に記載の乳剤が好ましく用いられる。

【0027】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてロダン塩、アンモニア、4置換チオ尿素化合物や特公昭47-11, 386号記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144, 319号に記載されている含硫黄化合物等を用いることができる。

【0028】その他の条件については、前記のグラフキ

デ著「写真の物理と化学」、ボールモンテ社刊（P. Glafkides, Chemie et Phisique Photographique, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966）、ゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964）等の記載を参照すれば良い。すなわち酸性法、中性法、アンモニア法のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るために同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、いわゆるコントロールドダブルジェット法も用いることができる。

【0029】また、粒子成長を速めるために、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量、添加速度を上昇させてもよい（特開昭55-142, 329号、同55-158, 124号、米国特許第3, 650, 757号等）。さらに反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。またハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じてどのように選定してもよい。好ましいpH範囲は2.2～7.0、より好ましくは2.5～6.0である。

【0030】感光性ハロゲン化銀乳剤は通常は化学増感されたハロゲン化銀乳剤である。本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、センン増感法、テルル増感法などのカルコゲン増感法、金、白金、パラジウムなどを用いる貴金属増感法および還元増感法などを単独または組合せて用いることができる（例えば特開平3-110, 555号、特願平4-75, 798号など）。これらの化学増感を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる（特開昭62-253, 159号）。また後掲するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45, 833号、特開昭62-40, 446号記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは好ましくは5.3～10.5、より好ましくは5.5～8.5であり、pAgは好ましくは6.0～10.5、より好ましくは6.8～9.0である。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし10g/m²の範囲である。

【0031】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性等の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。また、必要に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロ

シアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。具体的には、米国特許第4, 617, 257号、特開昭59-180, 550号、同64-13, 546号、特開平5-45, 828号、同5-45, 834号などに記載の増感色素が挙げられる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感や分光増感の波長調節の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい（例えば米国特許第3, 615, 641号、特開昭63-23, 145

添加剤の種類	R D 1 7 6 4 3	R D 1 8 7 1 6	R D 3 0 7 1 0 5
1. 化学増感剤	2 3 頁	6 4 8 頁右欄	8 6 6 頁
2. 感度上昇剤		6 4 8 頁右欄	
3. 分光増感剤	2 3 ~ 2 4 頁	6 4 8 頁右欄	8 6 6 ~ 8 6 8 頁
強色増感剤		~ 6 4 9 頁右欄	
4. 増白剤	2 4 頁	6 4 8 頁右欄	8 6 8 頁
5. カブリ防止剤	2 4 ~ 2 5 頁	6 4 9 頁右欄	8 6 8 ~ 8 7 0 頁
安定剤			
6. 光吸收剤、	2 5 ~ 2 6 頁	6 4 9 頁右欄	8 7 3 頁
フィルター		~ 6 5 0 頁左欄	
染料、紫外			
線吸収剤			
7. 色素画像安定剤	2 5 頁	6 5 0 頁左欄	8 7 2 頁
8. 硬膜剤	2 6 頁	6 5 1 頁左欄	8 7 4 ~ 8 7 5 頁
9. バインダー	2 6 頁	6 5 1 頁左欄	8 7 3 ~ 8 7 4 頁
10. 可塑剤、潤滑剤	2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 6 頁
11. 塗布助剤、	2 6 ~ 2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 5 ~ 8 7 6 頁
表面活性剤			
12. スタチツク防止剤	2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 6 ~ 8 7 7 頁
13. マツト剤			8 7 8 ~ 8 7 9 頁

【0033】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好みしく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4, 500, 626号第52~53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4, 775, 613号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり0. 01~1.0モル、好みしくは0. 01~1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0. 05~1.0 g/m²、好みしくは0. 1~4 g/m²が適當である。

【0034】感光材料の構成層のバインダーには親水性のものが好みしく用いられる。その例としては前記のリサーチ・ディスクロージャーおよび特開昭64-13,

号等に記載のもの）。これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。またこれらの増感色素や強色増感剤は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの分散物あるいは界面活性剤の1液で添加すればよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当たり10⁻⁸ないし10⁻²モル程度である。

【0032】このような工程で使用される添加剤および本発明に使用できる公知の写真用添加剤は、前記のR D No. 17, 643、同No. 18, 716および同No. 307, 105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめる。

R D 1 8 7 1 6	R D 3 0 7 1 0 5
6 4 8 頁右欄	8 6 6 頁
6 4 8 頁右欄	
6 4 8 頁右欄	8 6 6 ~ 8 6 8 頁
~ 6 4 9 頁右欄	
6 4 8 頁右欄	8 6 8 頁
6 4 9 頁右欄	8 6 8 ~ 8 7 0 頁
6 4 9 頁右欄	8 7 3 頁
~ 6 5 0 頁左欄	
6 5 0 頁左欄	8 7 2 頁
6 5 1 頁左欄	8 7 4 ~ 8 7 5 頁
6 5 1 頁左欄	8 7 3 ~ 8 7 4 頁
6 5 0 頁右欄	8 7 6 頁
6 5 0 頁右欄	8 7 5 ~ 8 7 6 頁
6 5 0 頁右欄	8 7 6 ~ 8 7 7 頁
	8 7 8 ~ 8 7 9 頁

546号の(71)頁~(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好みしく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、フルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビニールアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリラミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4, 960, 681号、特開昭62-245, 260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO₃M（Mは水素原子またはアルカリ金属）を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体（例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学（株）製のスマタゲルL-5H）も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。特にゼラチンと上記バインダーの組み合わせが好みしい。またゼラチンは、種々

の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウムなどの含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから選択すれば良く、組み合わせて用いる事も好ましい。本発明において、バインダーの塗布量は 1m^2 あたり20g以下が好ましく、特に10g以下にするのが適当である。

【0035】本発明に使用できるカプラーは4当量カプラーでも、2当量カプラーでもよい。また、耐拡散性基がポリマー鎖をなしていてもよい。カプラーの具体例は、T.H.James 「The Theory of the Photographic Process」第4版291～334頁、および354～361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号、特開平8-110608号、同8-146552号、同8-146578号等に詳しく記載されている。

【0036】また、以下のようなカプラーを用いることが好ましい。

イエローカプラー：EP502, 424A号の式

(I)、(II)で表わされるカプラー：EP513, 496A号の式(I)、(2)で表わされるカプラー、特願平4-134523号の請求項1の一般式(I)で表わされるカプラー：US5, 066, 576号のカラム1の45、55行の一般式Dで表わされるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式Dで表わされるカプラー：EP498, 381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー、EP447, 969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー、US4, 476, 219のカラム7の36、58行の式(I)～(IV)で表わされるカプラー。

マゼンタカプラー：特開平3-39737号、同6-43611号、同5-204106号、特開平4-3626号に記載のカプラー。

シアンカプラー：特開平4-204843号、特開平4-43345号、特願平4-23633号。

ポリマーカプラー：特開平2-44345号。

【0037】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US4, 366, 237号、GB2, 125, 570号、EP96, 570号、DE3, 234, 533号に記載のものが好ましい。これらカプラーは各色0.05～10mmol/ m^2 用いることが好ましく、0.1～5mmol/ m^2 用いることがより好ましい。

【0038】また、本発明の感光材料には、以下のような機能性カプラーを含有しても良い。発色色素の不要な吸収を補正するためのカプラーは、EP456, 257A1号に記載のイエローカラードシアンカプラー、該E

Pに記載のイエローカラードマゼンタカプラー、US4, 833, 069号に記載のマゼンタカラードシアンカプラー、US4, 837, 136号の(2)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36～45頁の例示化合物)。本発明には現像主薬の酸化体との反応により、写真的に有用な化合物を放出するカプラーあるいは他の化合物を用いるのが好ましい。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残渣を放出する化合物(カプラーを含む)としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP378, 236A1号の11頁に記載の式(I)～(IV)で表わされる化合物、EP436, 938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物、特開平5-307248号の式(I)で表わされる化合物、EP440, 195A2の5、6頁に記載の式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物、特開平6-59411号の請求項1の式(I)で表わされる化合物ーリガンド放出化合物、US4, 555, 478号のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物。このような機能性カプラーは先に述べた発色に寄与するカプラーの0.05～10倍モル、好ましくは0.1～5倍モル用いることが好ましい。

【0039】本発明の感光材料では、銀現像によって生成した酸化体が前述のカプラーとカップリングして色素を生成する事の出来る発色現像主薬を内蔵することが必要である。この場合、米国特許第3, 531, 256号の、p-フェニンジアミン類現像主薬とフェノールまたは活性メチレンカプラー、同第3, 761, 270号の、p-アミノフェノール系現像主薬と活性メチレンカプラーの組合せを使用することが出来る。米国特許第4, 021, 240号、特開昭60-128438号に記載されているようなスルホンアミドフェノールと4当量カプラーの組合せは、感光材料に内蔵する場合、生保存に優れており、好ましい組合せである。発色現像主薬を内蔵する場合は、発色現像主薬のブンカーサーを用いても良い。例えば、US3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、US3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシップ塩基型化合物、同13, 924記載のアルドール化合物、US3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウンタン系化合物を挙げることができる。

【0040】また、特願平7-180, 568号に記載のスルホンアミドフェノール系主薬、特願平7-49287号、同7-63572号に記載のヒドラジン系主薬とカプラーの組合せも、本発明の感光材料に使用するのに好ましい。

【0041】本発明においては、現像主薬として一般式I、II、IIIあるいはIVで表される化合物を用いることが好ましい。これらの中でも特に一般式Iある、あるいはIIの

化合物が好ましく用いられる。以下にこれらの現像主葉について詳細に説明する。

【0042】一般式Iで表される化合物はスルホンアミドフェノールと総称される化合物であり、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、置換基R₁～R₅の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有するものが好ましい。

【0043】式中、R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子（例えばクロル基、ブロム基）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基）、アリール基（例えばフェニル基、トリル基、キシリル基）、アルキルカルボンアミド基（例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチロイルアミノ基）、アリールカルボンアミド基（例えばベンゾイルアミノ基）、アルキルスルホンアミド基（例えばメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基）、アリールスルホンアミド基（例えばベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基、トリルチオ基）、アルキルカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ビペリジルカルバモイル基、モルホリカルバモイル基）、アリールカルバモイル基（例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基）、カルバモイル基、アルキルスルファニール基（例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ビペリジルスルファモイル基、モルホリカルバモイル基）、アリールスルファモイル基（例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基）、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基（例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ビペリジルスルファモイル基）、アリールスルファモイル基（例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基）、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基）、アルキルカルボニル基（例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基）、アリールカルボニル基（例えばベンゾイル基、アルキルベンゾイル基）、またはアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基）を表す。R₁～R₄の中で、R₂およびR₄は好ましく

は水素原子である。また、R₁～R₄のハメット定数σ_p値の合計は、0以上となることが好ましい。R₅はアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基）、アリール基（例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、4-メトキシフェニル基、デシルフェニル基、クロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ニトロクロロフェニル基、トリイソプロピルフェニル基、4-ードデシルオキシフェニル基、3, 5-ジー（メトキシカルボニル）基）、または複素環基（例えばビリジル基）を表す。

【0044】一般式IIで表される化合物はカルバモイルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、R₅又は環の置換基に炭素数8以上のバラスト基を有するものが好ましい。

【0045】式中、Zは芳香環を形成する原子群を表す。Zによって形成される芳香環は、本化合物に銀現像活性を付与するため、十分に電子吸引的であることが必要である。このため、含窒素芳香環を形成するか、或いはベンゼン環に電子吸引性基を導入したような芳香環が好ましく使用される。このような芳香環としては、ビリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環等が好ましい。ベンゼン環の場合、その置換基としては、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基）、ハロゲン原子（例えばクロル基、ブロム基）、アルキルカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ビペリジンカルバモイル基、モルホリノカルバモイル基）、アリールカルバモイル基（例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基）、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基（例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ビペリジルスルファモイル基、モリホリカルバモイル基）、アリールスルファモイル基（例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基）、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基）、アルキルカルボニル基（例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基）、またはアリールカルボニル基（例えばベンゾイル基）、またはアリールカルボニル基（例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基）。

基、アルキルベンゾイル基)等が挙げられるが、上記置換基のハメット定数 σ 値の合計は、1以上となることが好ましい。

【0046】一般式IIIで表される化合物はカルバモイルヒドラジンと総称される化合物である。一般式IVで表される化合物はスルホニルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。本発明に使用する場合、R₅～R₈の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有するものが好ましい。

【0047】式中、R₆はアルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表すが、アルキル置換の3級窒素原子が好ましい。

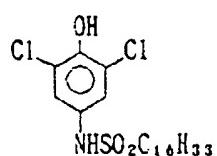
ましい。R₇、R₈は水素原子、または置換基(上記Zのベンゼン環の置換基として挙げたものをその例として挙げることができる)を表し、R₇、R₈が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。なお、一般式I～IVの化合物の中でも、特に生保存性の観点から本発明ではI、IIの化合物が好ましい。

【0048】上記においてR₁～R₈の各基は可能な置換基を有しているものを含み、置換基としては上記Zのベンゼン環の置換基として列挙したものが挙げられる。以下に、一般式I～IVで表される化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はもちろんこれによって限定されるものではない。

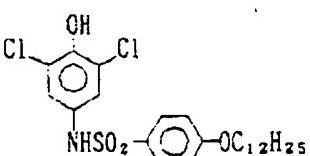
【0049】

【化9】

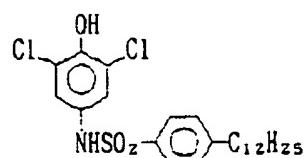
D-1



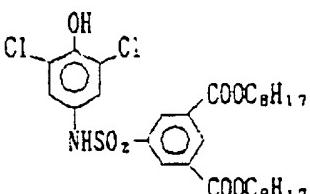
D-2



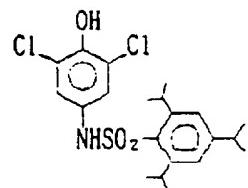
D-3



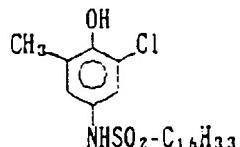
D-4



D-5



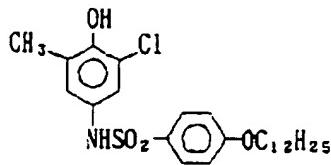
D-6



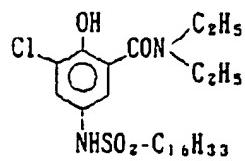
【0050】

【化10】

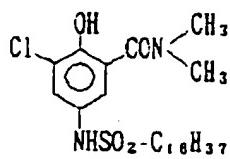
D - 7



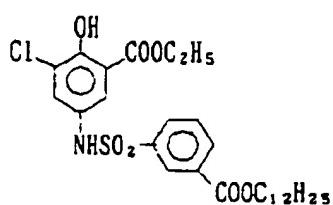
D - 8



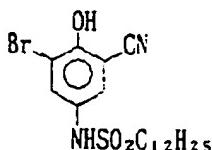
D - 9



D - 10

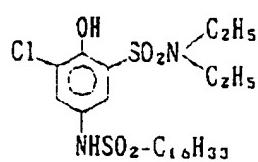


D - 11



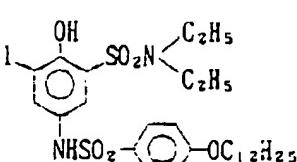
【0051】

D - 12

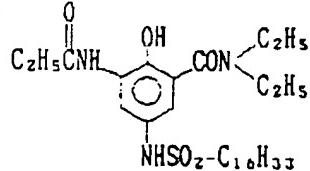


【化11】

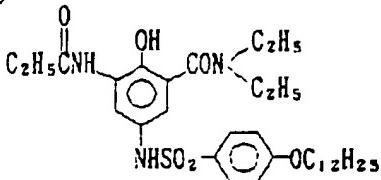
D - 13



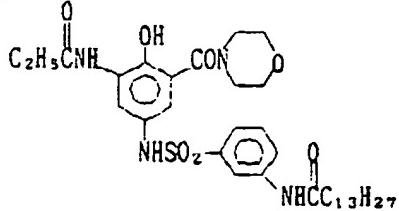
D - 14



D - 15



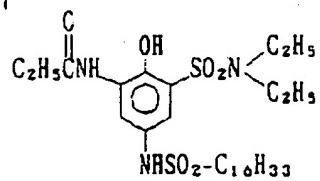
D - 16



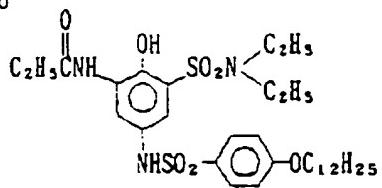
【0052】

【化12】

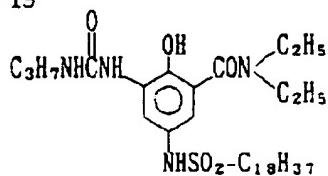
D-17



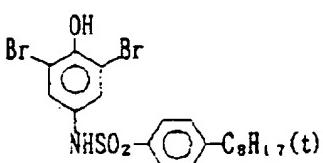
D-18



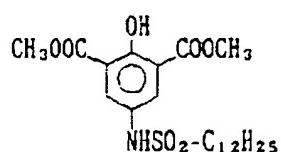
D-19



D-20



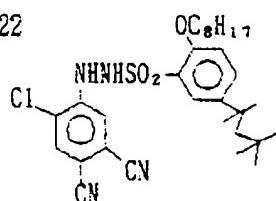
D-21



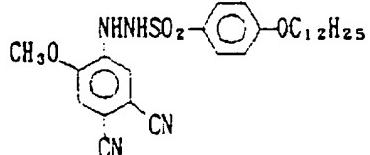
【0053】

【化13】

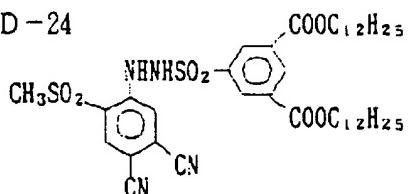
D-22



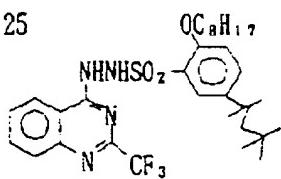
D-23



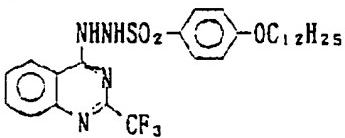
D-24



D-25



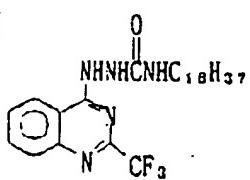
D-26



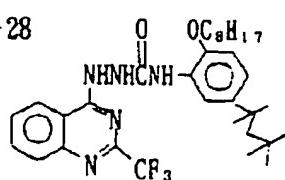
【0054】

【化14】

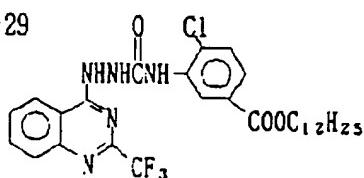
D-27



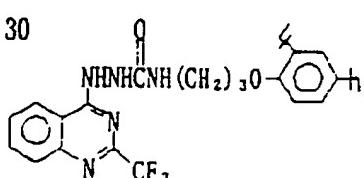
D-28



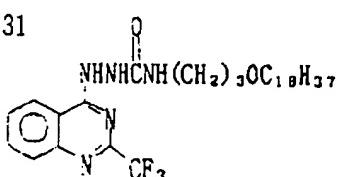
D-29



D-30

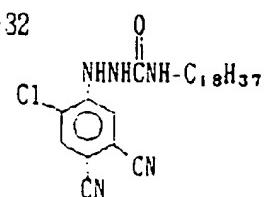


D-31



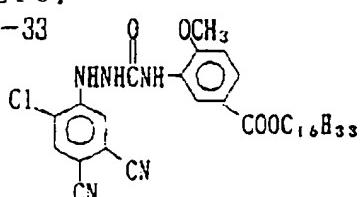
【0055】

D-32

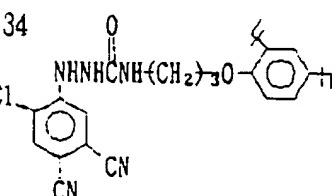


【化15】

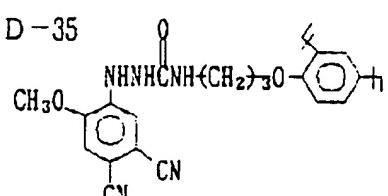
D-33



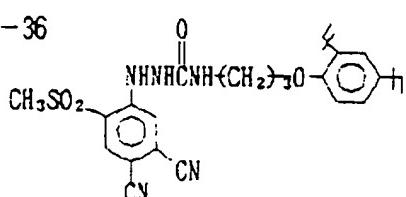
D-34



D-35

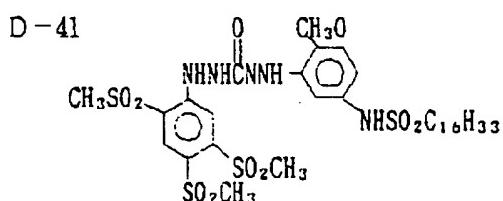
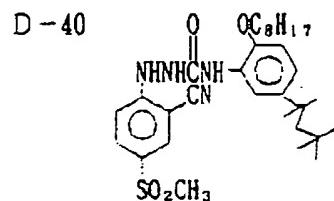
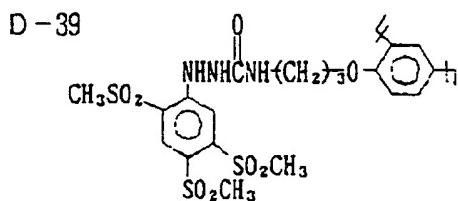
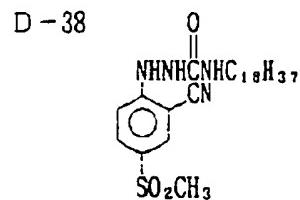
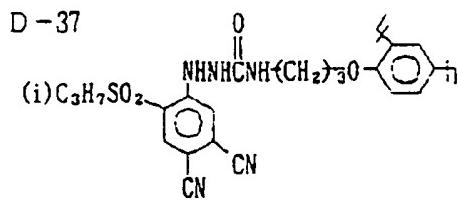


D-36

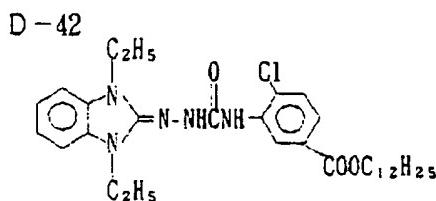


【0056】

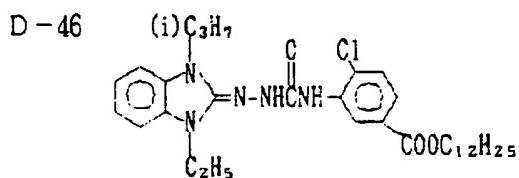
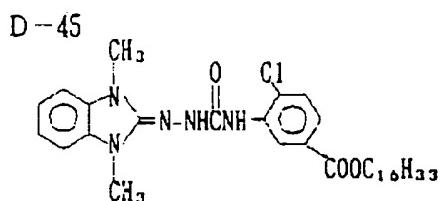
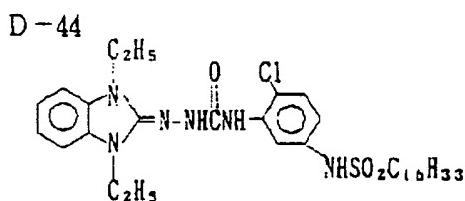
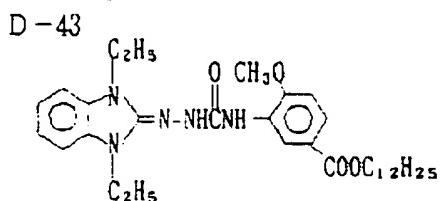
【化16】



【0057】



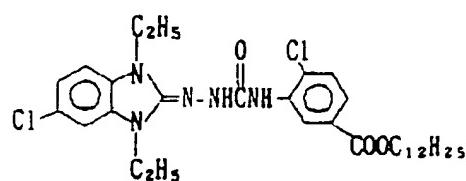
【化17】



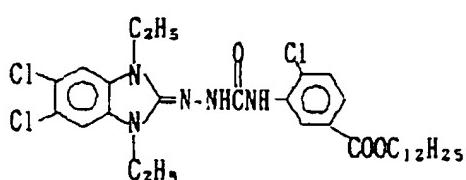
【0058】

【化18】

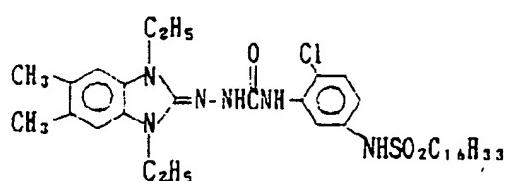
D - 47



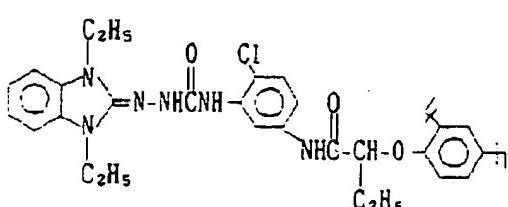
D - 48



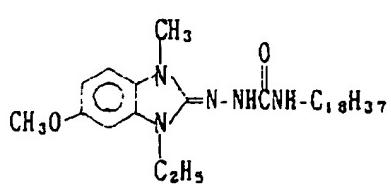
D - 49



D - 50



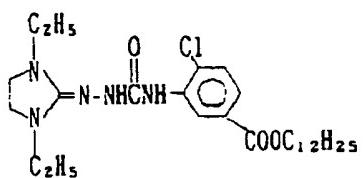
D - 51



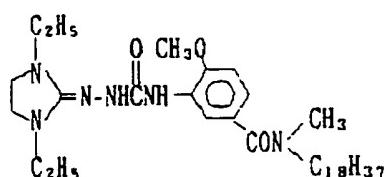
【0059】

【化19】

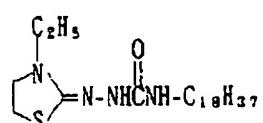
D-52



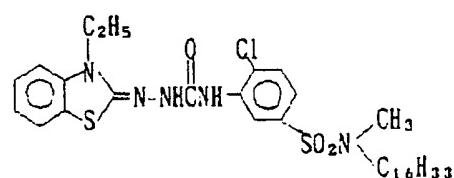
D-53



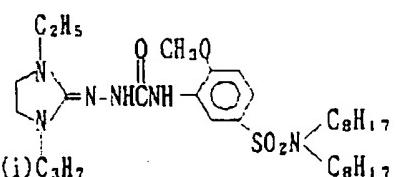
D-54



D-55



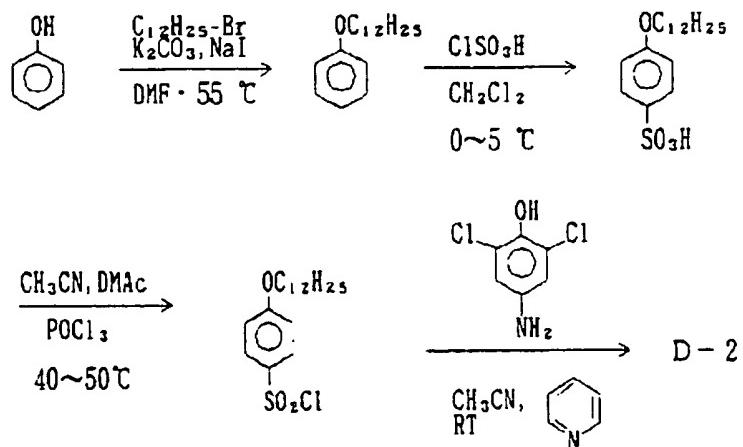
D-56



【0060】上記の化合物は、一般的に公知の方法で合成することが可能である。以下に簡単な合成ルートを列挙する。

【0061】
【化20】

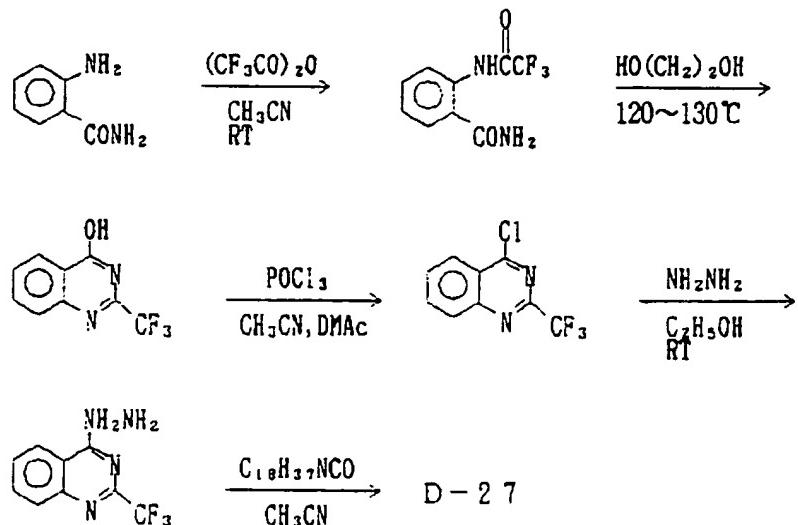
現像主葉D-2の合成



【0062】

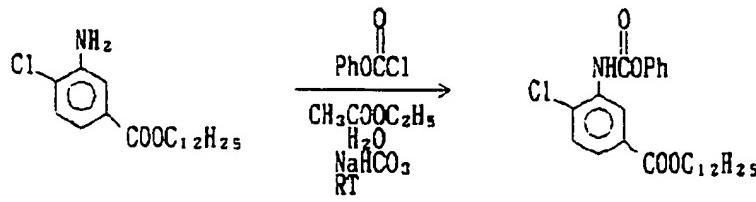
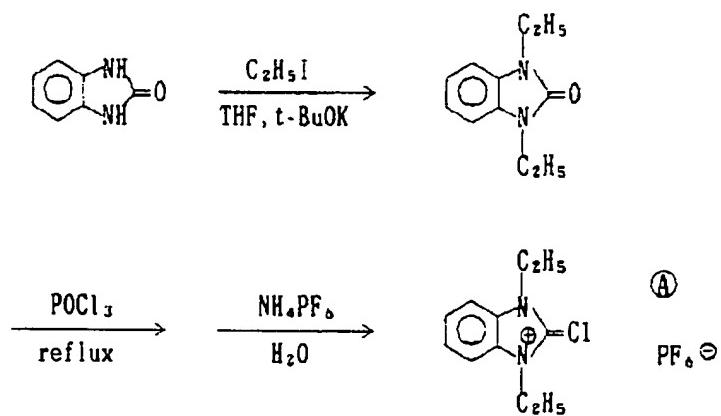
【化21】

現像主薬D-27の合成



【0063】

現像主薬D-42の合成



【0064】耐拡散性の現像主薬を使用する場合には、耐拡散性現像主薬と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤および/または電子伝達剤ブンカーサーを組合せて用いることができる。特に好ましくは、前記米国特許第5,13

9,919号、欧州特許公開第418,743号記載のものが用いられる。また特開平2-230,143号、同2-235,044号記載のように安定に層中に導入する方法が好ましく用いられる。電子伝達剤またはそのブンカーサーは、前記した現像主薬またはそのブンカ-

サーの中から選ぶことができる。電子伝達剤またはそのプレカーサーはその移動性が耐拡散性の現像主薬(電子供与体)より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はアミノフェノール類である。また特開平3-160, 443号記載のような電子供与体プレカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護層に混色防止、色再現改善など種々の目的で種々の還元剤を用いることができる。具体的には、欧州特許公開第524, 649号、同357, 040号、特開平4-249, 245号、同2-46, 450号、特開昭63-186, 240号記載の還元剤が好ましく用いられる。また特公平3-63, 733号、特開平1-150, 135号、同2-46, 450号、同2-64, 634号、同3-43, 735号、欧州特許公開第451, 833号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられる。

【0065】それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱の作用により還元性を発現する現像主薬プレカーサーも用いることができる。その他、下記の様な還元剤を感材に内蔵しても良い。本発明に用いられる還元剤の例としては、米国特許第4, 500, 626号の第49~50欄、同4, 839, 272号、同4, 330, 617号、同4, 590, 152号、同5, 017, 454号、同5, 139, 919号、特開昭60-140, 335号の第(17)~(18)頁、同57-40, 245号、同56-138, 736号、同59-178, 458号、同59-53, 831号、同59-182, 449号、同59-182, 450号、同60-119, 555号、同60-128, 436号、同60-128, 439号、同60-198, 540号、同60-181, 742号、同61-259, 253号、同62-244, 044号、同62-131, 253号、同62-131, 256号、同64-13, 546号の第(40)~(57)頁、特開平1-120, 553号、欧州特許第220, 746A2号の第78~96頁等に記載の還元剤や還元剤プレカーサーがある。また、米国特許第3, 039, 869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。現像主薬あるいは還元剤は、後述する処理シートに内蔵しても良いが、感光材料に内蔵しても良い。本発明に於いては現像主薬および、還元剤の総添加量は銀1モルに対して0. 0. 1~20モル、特に好ましくは0. 1~10モルである。

【0066】本発明においてはカプラーとして、4当量カプラーと2当量カプラーをいずれも使用することができる。カプラーの具体例は、4当量、2当量の両者ともセオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(4th Ed. T.H. James 編集、Macmillan, 1977) 291頁~334頁、および354頁~361頁、特開昭58-12353号、同58-149046号、同58-14

9047号、同59-11114号、同59-124399号、同59-174835号、同59-23153号、同59-231540号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号及び前掲した文献・特許に詳しく記載されている。

【0067】カプラー、現像主薬、耐拡散性還元剤などの疎水性添加剤は米国特許第2, 322, 027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4, 555, 470号、同4, 536, 466号、同4, 536, 467号、同4, 587, 206号、同4, 555, 476号、同4, 599, 296号、特公平3-62, 256号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50°C~160°Cの低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。またこれら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g~0. 1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0. 5cc以下、特に0. 3cc以下が適当である。特公昭51-39, 853号、特開昭51-59, 943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30, 242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1, 932, 299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0068】本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的な化合物については米国特許第4, 500, 626号の第51~52欄に記載されている。

【0069】感光材料には、上記のハロゲン化銀乳剤層の間および最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハーンーション層などの各種の非感光性層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5, 051, 335号記載のような下塗り層、特開平1-167, 838号、特開昭61-20, 943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120, 553号、同5-34, 884号、同2-64, 634

号記載のような還元剤やD I R 化合物を有する中間層、米国特許第5, 017, 454号、同5, 139, 919号、特開平2-235, 044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249, 245号記載のような還元剤を有する保護層またはこれらを組み合わせた層などを設けることができる。

【0070】黄色フィルター層、アンチハンーション層に用いる事の出来る染料としては、現像時に消色、あるいは溶出し、処理後の濃度に寄与しないものが好ましい。黄色フィルター層、アンチハンーション層の染料が現像時に消色あるいは除去されるとは、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の1/3以下、好ましくは1/10以下となることであり、現像時に染料の成分が感材から溶出あるいは処理材料中に転写しても良いし、現像時に反応して無色の化合物に変わっても良い。

【0071】本発明の感光材料中に使用できる染料としては、公知の染料を用いることができる。例えば、現像液のアルカリに溶解する染料や、現像液中の成分、亜硫酸イオンや主薬、アルカリと反応して消色するタイプの染料も用いることができる。具体的には、欧州特許出願EP 549, 489 A号記載の染料や、特開平7-152129号のEx F 2~6の染料が挙げられる。特願平6-259805号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。この染料は、感光材料が、処理液で現像される場合にも用いることができるが、感光材料が後述する処理シートを用いて熱現像する場合に特に好ましい。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくことも出来る。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものを用いることが出来、U S 4, 500, 626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物と還元剤を用い、現像時のアルカリで可動性色素を放出させ、処理液に溶出あるいは、処理シートに転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4, 559, 290号、同4, 783, 369号、欧州特許第220, 746 A2号、公開技報87-6119号に記載されている他、特願平6-259805号の段落番号0080-0081に記載されている。

【0072】消色するロイコ染料などを用いることもでき、具体的には特開平1-150, 132号に有機酸金属塩の顔色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顔色剤錯体は熱あるいはアルカリ剤と反応して消色するため、本発明において感光材料が熱現像を行い場合には、このロイコ色素と顔色剤の組み合わせが好ましい。ロイコ色素は、公知のものが利用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁(化成品工業協会)、「新版染料便覧」242頁(丸善、1970)、R. Garn

er 「Reports on the Progress of Appl. Chem」 56, 199頁(1971)、「染料と薬品」19, 230頁(化成品工業協会、1974)、「色材」62, 288頁(1989)、「染料工業」32, 208等に記載がある。顔色剤としては、酸性白土系顔色剤、フェノールホルムアルデヒドジンの他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノールーサリチル酸-ホルムアルデヒドジンの金属塩、ロダン塩、キサントゲン酸塩の金属塩等が有利であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顔色剤のうち、油溶性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3, 864, 146号、同4, 046, 941号各明細書、及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。

【0073】本発明の感光材料は硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4, 678, 739号第41欄、同4, 791, 042号、特開昭59-1116, 655号、同62-245, 261号、同61-18, 942号、特開平4-218, 044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒドなど)、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤(N, N'-エチレンービス(ビニルスルホニアセタミド)エタンなど)、N-メチロール系硬膜剤(ジメチロール尿素など)、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤(特開昭62-234, 157号などに記載の化合物)が挙げられる。これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001~1g、好ましくは0.005~0.5gが用いられる。

【0074】感光材料には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのプレカーサーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5, 089, 378号、同4, 500, 627号、同4, 614, 702号、特開昭64-13, 564号(7)~(9)頁、(57)~(71)頁および(81)~(97)頁、米国特許第4, 775, 610号、同4, 626, 500号、同4, 983, 494号、特開昭62-174, 747号、同62-239, 148号、特開平1-150, 135号、同2-110, 557号、同2-178, 650号、RD17, 643号(1978年)(24)~(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあたり 5×10^{-6} ~ 1×10^{-1} モルが好ましく、さらに 1×10^{-5} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく用いられる。

【0075】本発明の感光材料は露光を施された後、塩基および/または塩基プレカーサーを含有する処理材料と、感光材料および処理材料を構成する(バック層を除く)全塗布膜の最大膨潤を要する水の1/10から1倍に相当する水を感光材料と処理材料との間に存在させた状態で貼り合せ、加熱することにより現像される。本発

明は、上記のような熱現像において良好な粒状性と露光ラチチュードを達成する目的でなされたものであり、液現像を行うことによる環境負荷を軽減することを目指すものであるが、本発明の感光材料をアルカリ処理液を用いたアクチベータ法あるいは現像主薬／塩基を含む処理液で現像することで画像を形成することも可能である。

【0076】感光材料の加熱処理は当該技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば、写真工学の基礎（1970年、コロナ社発行）の553頁～555頁、1978年4月発行映像情報40頁、Nabellts Handbook of Photography and Reprography 7th Ed. (Vna Nostrand and Reinhold Company) の32～33頁、米国特許第3, 152, 904号、同第3, 301, 678号、同第3, 392, 020号、同第3, 457, 075号、英国特許第1, 131, 108号、同第1, 167, 777号およびリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9～15頁(RD-17029)に記載されている。

【0077】アクチベーター処理とは、発色現像主薬を感光材料の中に内蔵させておき、発色現像主薬を含まない処理液で現像処理を行う処理方法をさしている。この場合の処理液は通常の現像処理液成分に含まれている発色現像主薬を含まないことが特徴で、その他の成分（例えばアルカリ、補助現像主薬など）を含んでいても良い。アクチベーター処理については欧州特許第545, 491A1号、同第565, 165A1号などの公知文献に例示されている。

【0078】現像主薬／塩基を含む処理液で現像する方法は、RD. No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載されている。次に、本発明において、熱現像処理の場合に用いられる処理素材及び処理方法について詳細に説明する。

【0079】本発明の感光材料には銀現像及び色素形成反応を促進する目的で塩基又は塩基ブンカーサーを用いることが好ましい。塩基ブンカーサーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転移またはベックマン転移によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は、米国特許第4, 514, 493号、同4, 657, 848号および公知技術第5号（1991年3月22日、アズテック有限会社発行）の55頁から86頁等に記載されている。また、後述する欧州特許公開210, 660号、米国特許第4, 740, 445号に記載されているような、水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しする化合物（錯形成化合物という）の組合せで塩基を発生させる方法でも良い。塩基又は塩基ブンカーサーの使用量は0.1～20g/m²、好ましくは1～10g/m²である。

【0080】本発明の感光材料には、熱現像を促進する目的で熱溶剤を添加しても良い。その例としては、米国特許第3, 347, 675号および同第3, 667, 959号に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられる。具体的にはアミド誘導体（ベンズアミド等）、尿素誘導体（メチル尿素、エチレン尿素等）、スルホンアミド誘導体（特公平1-40974号および特公平4-13701号に記載されている化合物等）、ポリオール化合物ソルビトール類）、およびポリニチングリコール類が挙げられる。熱溶剤が水不溶性の場合は、固体分散物として用いることが好ましい。添加する層は目的に応じ、感光層、非感光性層のいずれでも良い。熱溶剤の添加量は、添加する層のバインダーの10重量%～50重量%、好ましくは20重量%～300重量%である。

【0081】熱現像工程の加熱温度は、約50℃から250℃でよいが、特に60℃から150℃が有用であり、60℃から100℃が好ましい。現像時間は3秒から90秒でよいが、5秒以上60秒以下の加熱が好ましい。

【0082】熱現像工程において必要とされる塩基を供給するために、塩基又は塩基ブンカーサーを含有する処理層を有する処理材料が用いられる。処理材料にはこの他に加熱現像時に空気を遮断したり、感材からの素材の揮散を防止したり、塩基以外の処理用の素材を感光材料に供給したり、現像後に不要になる感光材料中の素材（YF染料、AH染料等）あるいは現像時に生成する不要成分を除去したりする機能を持たせても良い。処理材料の支持体とバインダーには、感光材料と同様のものを用いることが出来る。処理材料には、前述の染料の除去その他の目的で、媒染剤を添加しても良い。媒染剤は写真分野で公知のものを用いることが出来、US4, 500, 626号第58～59欄や、特開昭61-88256号32～41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることが出来る。また、US4, 463, 079号記載の色素受容性の高分子化合物を用いても良い。また前記した熱溶剤を含有させてもよい。

【0083】処理材料の処理層には、塩基及び／又は塩基ブンカーサーを含有させる。塩基としては有機塩基、無機塩基のいずれでもよく、塩基ブンカーサーとしては前述したものが使用しうる。塩基又は塩基ブンカーサーの使用量は0.1～20g/m²、好ましくは1～10g/m²である。

【0084】処理材料を用いて熱現像するに際し、現像促進あるいは、処理用素材の転写促進、不要物の拡散促進の目的で少量の水を用いる。具体的には、米国特許第4, 704, 245号、同4, 470, 445号、特開昭61-238056号等に記載されている。水には無機のアルカリ金属塩や有機の塩基、低沸点溶媒、界面活

性剤、かぶり防止剤、難溶性金属塩との錯形成化合物、防黴剤、防腐剤を含ませてもよい。水としては一般に用いられる水であれば何を用いても良い。具体的には蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。また本発明の感光材料および処理部材を用いる熱現像装置においては水を使い切りで使用しても良いし、循環し繰り返し使用してもよい。後者の場合材料から溶出した成分を含む水を使用することになる。また特開昭63-144, 354号、同63-144, 355号、同62-38, 460号、特開平3-210, 555号等に記載の装置や水を用いても良い。水は感光材料、処理材料またはその両者に付与する方法を用いることができる。その使用量は感光材料および処理材料の(バック層を除く)全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の1/10~1倍に相当する量である。

【0085】水を付与するタイミングとしては、感光材料を露光した後、加熱現像を行うまでのいずれの時点でも良い。好ましくは加熱現像を施す直前が選ばれる。本発明に規定する上記の水量は、感光材料と処理材料とを貼り合わせて加熱現像を施す時点において必要な量を規定している。従って、例えば本発明の規定よりも多い量の水をいったん感光材料ないしは処理材料に供給した後、貼り合わせるまでの間にスクイーズ等の手段によって余剰の水分を除去し、加熱現像を行う方法も本発明の範囲に含めることができる。通常は、必要な水量を感光材料あるいは処理材料、またはそれら両者に供給した後に、あるいは必要な量となるように上述のような手段で調節した後に、感光材料と処理材料とを貼り合わせた後に、両者の間の空隙に水分を供給することで必要な水量を存在させることもできる。水分を付与する方法についても様々な方法を用いることができる。水の付与方法としては、感光材料または処理材料を水に浸漬し、スクイーズローラーで余分な水を除去する方法がある。ただし、一定量の水を塗りきりで感光材料または処理材料に付与する方が好ましい。また、水を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で感光材料または処理材料の搬送方向と交差する方向に沿って直線状あるいは複数列をなすように並べられたノズルと前記ノズルを搬送経路上の感光材料または処理材料に向かって変位させるアクチュエータとを有するインクジェット方式の記録ヘッドと類似の水塗布装置により水を噴射する方法が特に好ましい。また、スポンジ等により水塗布する方法も装置が簡易であり、好ましく用いられる。水を付与する方法としては、例えば特開昭62-253, 159号(5)頁、特開昭63-85, 544号等に記載の方法が好ましく用いられる。また、溶媒をマイクロカプセルに閉じ込めたり、水和物の形で予め感光材料もしくは処理材料またはその両者に内蔵させて用いることもできる。付与する水の温度は前記特開昭63-85, 544号等に記載のように3

0°C~60°Cであれば良い。

【0086】少量の水の存在下に熱現像を行う場合、欧洲特許公開210, 660号、米国特許第4, 740, 445号に記載されているように、水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物(錯形成化合物といふ)の組合せで塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶な塩基性金属化合物は感光材料に、錯形成化合物は処理材料に添加するのが、生保存性の点で望ましい。

【0087】現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。感光材料と処理材料を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせる方法は特開昭62-253, 159号、特開昭61-147, 244号(27)頁記載の方法が適用できる。

【0088】本発明の写真要素の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75, 247号、同59-177, 547号、同59-181, 353号、同60-18, 951号、実開昭62-25, 944号、特開平6-130, 509号、同6-95, 338号、同6-95, 267号、同8-29, 954号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フィルム(株)製ピクトロスタッフ100、同ピクトロスタッフ200、同ピクトロスタッフ300、同ピクトロスタッフ330、同ピクトロスタッフ50、同ピクトログラフィー3000、同ピクトログラフィー2000などが使用できる。

【0089】本発明の感光材料およびまたは処理材料は加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であっても良い。この発熱の発熱要素には、特開昭61-145, 544号等に記載のものを利用できる。

【0090】本発明においては、現像によって生じた現像銀や未現像のハロゲン化銀を除去することなく画像情報を取り込むこともできるが、除去後に画像を取り込むこともできる。後者の場合には、現像と同時あるいは現像後にこれらを除去する手段を適用することができる。現像と同時に感光材料中の現像銀を除去したり、ハロゲン化銀を錯化ないし可溶化せしめるには、処理材料に漂白剤として作用する銀の酸化剤や再ハロゲン化剤、あるいは定着剤として作用するハロゲン化銀溶剤を含有させておき、熱現像時にこれらの反応を生じさせることができる。また、画像形成の現像終了後に銀の酸化剤、再ハロゲン化剤あるいはハロゲン化銀溶剤を含有させた第二の材料を感光材料と貼り合わせて現像銀の除去あるいは

ハロゲン化銀の錯化ないし可溶化を生じさせることもできる。本発明においては、撮影とそれに続く画像形成現像の後で画像情報を読み取る障害とならない程度にこれらの処理を施すことが好ましい。特に未現像のハロゲン化銀はゼラチン膜中では高いヘイズを生じ、画像のバックグラウンドの濃度を上昇させるため、上記のような錯化剤を用いてヘイズを減少させたり、可溶化させて膜中から全量あるいはその一部を除去することが好ましい。また、ハロゲン化銀自身のヘイズを減少させる目的で高アスペクト比の平板状粒子を用いたり、塩化銀含有率の高い平板状粒子を用いたりすることも好ましい。

【0091】本発明の処理材料において使用できる漂白剤としては、常用されている銀漂白剤を任意に使用できる。このような漂白剤は米国特許第1, 315, 464号および同1, 946, 640号、およびPhotographic Chemistry, vol2, chapter30, Foundation Press, London, Englandに記載されている。これらの漂白剤は写真銀像を効果的に酸化しそして可溶化する。有用な銀漂白剤の例には、アルカリ金属重クロム酸塩、アルカリ金属フェリシアン化物がある。好ましい漂白剤は水に可溶な物であり、そしてニンヒドリン、インダンジオン、ヘキサケトシキロヘキサン、2, 4-ジニトロ安息香酸、ベンゾキノン、ベンゼンスルホン酸、2, 5-ジニトロ安息香酸を包含する。また、金属有機錯体、たとえばシキロヘキシルジアルキルアミノ4酢酸の第2鉄塩およびエチレンジアミン4酢酸の第2鉄塩、クエン酸の第2鉄塩がある。定着剤としては、前記の感光材料を現像する処理材料（第一の処理材料）に含ませることの出来るハロ

一般式 (I) $N(R^1)(R^2)-C$

式中、Xは、硫黄原子または酸素原子を表す。R¹及びR²は同じであっても異なってもよく、各々、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環残基またはアミノ基を表す。R³は脂肪族またはアリール基を表す。R¹とR²またはR²とR³は互いに結合して5員または6員のヘテロ環を形成してもよい。上記のハロゲン化銀溶剤を併用して用いてもよい。上記化合物の中でも、亜硫酸塩、ウラシルやヒダントインのようなるないし6員のイミド環を有する化合物が特に好ましい。特にウラシルやヒダントインはカリウム塩として添加すると、処理材料の保存時の光沢低下が改善できる点で好ましい。

【0094】処理層中の全ハロゲン化銀溶剤の含有量は、0. 01～100ミリモル/m²であり、好ましくは0. 1～50ミリモル/m²である。より好ましくは10～50ミリモル/m²である。感光材料の塗布銀量に対してモル比で、1/20～20倍で、好ましくは1/10～10倍で、より好ましくは1/3～3倍である。ハロゲン化銀溶剤は、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルプロピルグリコール等の溶媒或いはアルカリまたは酸性水溶液に添加してもよいし、固体微粒子分散させて塗布液に添加してもよ

ゲン化銀溶剤をする事が出来る。第二の処理材料に用いるバインダー、支持体、その他の添加剤に関しても、第一の処理材料と同じ物を用いることが出来る。漂白剤の塗布量は、張り合わせられる感光材料の含有銀量に応じて変えられるべきであるが、感光材料の単位面積当たりの塗布銀量の0. 01モル～10モル/感光材料の塗布銀モルの範囲で使用される。好ましくは0. 1から3モル/感光材料の塗布銀モルであり、さらに好ましくは0. 1～2モル/感光材料の塗布銀モルである。

【0092】ハロゲン化銀溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムのようなチオ硫酸塩、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウムの如き亜硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウムのようなチオシアン酸塩、特公昭47-11386号記載の1, 8-ジ-3, 6-ジチアオクタン、2, 2'-チオジエタノール、6, 9-ジオキサ-3, 12-ジチアテトラデカン-1, 14-ジオールのようなチオエーテル化合物、特願平6-325350号記載のウラシル、ヒダントインの如き5ないし6員環のイミド環を有する化合物、特開昭53-144319号記載の下記一般式(I)の化合物を用いることができる。アナリティカ・ケミカ・アクタ (AnalyticaChemica Acta) 248巻 604～614頁 (1991年) 記載のトリメチルトリアソリウムチオシートのメソイオンチオシート化合物も好ましい。特願平6-206331号記載のハロゲン化銀を定着して安定化しうる化合物もハロゲン化銀溶剤として使用しうる。

【0093】
 $(=S)-X-R^3$
 い。

【0095】また、処理材料に物理現像核およびハロゲン化銀溶剤を含ませておく、現像と同時に感光材料のハロゲン化銀を可溶化、及び処理層に固定しても良い。物理現像核、感材より拡散してきた可溶性銀塩を還元して物理現像銀に変換し、処理層に固定せるものである。物理現像核としては、亜鉛、水銀、鉛、カドミウム、鉄、クロム、ニッケル、錫、コバルト、銅、ルテニウムなどの重金属、あるいはパラジウム、白金、銀、金等の貴金属、あるいはこれらの硫酸、セン、テルル等のカルコゲン化合物のコロイド粒子等の物理現像核として公知のものはすべて使用できる。これらの物理現像核物質は、対応する金属イオンをアスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ハイドロキノン等の還元剤で還元して、金属コロイド分散物をつくるか、あるいは、可溶性硫化物、セン化物またはテルル化物溶液を混合して、水不溶性の金属硫化物、金属セン化物または金属テルル化物のコロイド分散物をつくることによって得られる。これら分散物は、ゼラチンのような親水性バインダー中で形成させるのが好ましい。コロイド銀粒子の調製法は、米国特許第2, 688, 601号等に記載されている。

必要に応じて、ハロゲン化銀乳剤調製法で知られている過剰の塩を除去する、脱塩法をおこなってもよい。これらの物理現像核の大きさは、2～200nmの粒径のものが好ましく用いられる。これらの物理現像核は、処理層に、通常、 10^{-3} ～ $100\text{mg}/\text{m}^2$ 、好ましくは、 10^{-2} ～ $10\text{mg}/\text{m}^2$ 含有させる。物理現像核は、別途調製して塗布液中に添加することもできるが、親水性バインダーを含有する塗布液中で、例えば、硝酸銀と硫化ナトリウム、または、塩化金と還元剤等を反応させて作成してもよい。物理現像核としては、銀、硫化銀、硫化パラジウム等が好ましく用いられる。錯化剤シートに転写した物理現像銀を画像として用いる場合は、硫化パラジウム、硫化銀等がD_{min}が切れ、D_{max}が高いという点で、好ましく用いられる。

【0096】第一の処理材料、第二の処理材料とともに、最低一つの重合性タイミング層を有することが出来る。この重合性タイミング層は、所望とするハロゲン化銀と色素供与性化合物、あるいは現像主薬の反応が実質的に完了するまでの間、漂白・定着反応を一時的に遅延させることが可能である。タイミング層は、ゼラチン、ポリビニルアルコール、または、ポリビニルアルコールーポリビニルアセテートからなることが出来る。この層はまた、例えば米国特許第4,056,394号、同第4,061,496号および、同第4,229,516号に記載されているようなバリアータイミング層であっても良い。このタイミング層を塗布する場合、5～50ミクロン、好ましくは10～30ミクロンの膜厚で塗布される。

【0097】本発明においては、現像後の感光材料を第2の処理材料を用いて漂白・定着する方法として、感光材料及び第2の処理材料双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の1/10から1倍に相当する水を感光材料または第2の処理材料に与えた後、感光材料と第2の処理材料を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、40℃から100℃の温度で5秒から60秒間加熱する。水の量、水の種類、水の付与方法、および感光材料と処理材料を重ね合わせる方法については第一の処理材料と同様のものを用いることができる。

【0098】より具体的には特開昭59-136733号、米国特許第4,124,398号、特開昭55-28098号に記載されている漂白・定着シートを用いることが出来る。

【0099】感光材料には、塗布助剤、剥離性改良、スペリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第3号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の136～138頁、特開昭62-173,463号、同62-183,457号等に記載されている。感光材料には、スペリ性防止、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよ

い。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0100】感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有量は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0101】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である粒子サイズ0.001～1.0μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb、P、B、In、S、Si、Cなど)の微粒子、更にはゾル状や金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては5～500mg/m²が好ましく、特に好ましくは10～350mg/m²である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300～100/1が好ましく、より好ましくは1/100～100/5である。

【0102】感光材料または処理材料の構成(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0103】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10μmが好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有させることができが好ましい。又、マット性を高めるために0.8μm以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えばポリメチルメタクリレート(0.2μm)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)0.3μm)、ポリスチレン粒子(0.25μm)、コロイダルシリカ(0.03μm)が挙げられる。具体的には、特開昭61-88256号(29)頁に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0104】本発明において感光材料および処理材料の支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編ー」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)~(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253,159号(29)~(31)頁、特開平1-161,236号(14)~(17)頁、特開昭63-316,848号、特開平2-22,651号、同3-56,955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0105】特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光材料用の支持体として特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、同6-82961号、同6-82960号、同6-123937号、同6-82959号、同6-67346号、同6-1118561号、同6-266050号、同6-202277号、同6-175282号、同6-118561号、同7-219129号、同7-219144号各公報に記載の支持体が好ましく用いることができる。また、主と

してシンジオタクチック構造を有するステン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0106】また、支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、シーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、单層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてソルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジンなど)、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子(0.01~10μm)をマット剤として含有させてもよい。

【0107】また、支持体として例えば、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、同6-317875号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録することができる。

【0108】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。磁性体粒子は、γFe₂O₃などの強磁性酸化鉄、Co被着γFe₂O₃、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着γFe₂O₃などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS_{BET}で20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σs)は、好ましくは3.0×10⁴~3.0×10⁵A/mであり、特に好ましくは4.0×10⁴~2.5×10⁵A/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤またはチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用でき

る。

【0109】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT_gは-40°C～300°C、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリニアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチシート、セルローストリップロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリシンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタノジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリシンジイソシアナート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどが挙げられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0110】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μm～10μm、好ましくは0.2μm～5μm、より好ましくは0.3μm～3μmである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005～3g/m²、好ましくは0.01～2g/m²、さらに好ましくは0.02～0.5g/m²である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0111】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帶電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持た

せててもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化硅素、二酸化チタン、シリコンカーバイト等の酸化物、炭化硅素、炭化チタン等の炭化物、ダイアモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、U.S. 3,36,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同5,215,874号、E.P. 4,66,130号に記載されている。

【0112】上述の磁気記録層を有する感材に好ましく用いられるポリエステル支持体について更に記すが、感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技術、公技番号94-6023（発明協会；1994.3.15）に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-、及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチシングリニール、トリエチシングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、ポリシクロヘキサンジメタノールテンフタート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン2,6-ナフタートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。ポリエステルのT_gは50°C以上であり、さらに90°C以上が好ましい。

【0113】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40°C以上T_g未満、より好ましくはT_g-20°C以上T_g未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等）の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローンケットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止す

るなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエチルには紫外線吸収剤を練り込んで良い。又ライトパンピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset 等ポリエチル用として市販されている染料または顔料を塗り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0114】次に、感光材料を装填することのできるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更にパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25°C、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm³以下、好ましくは25cm³以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

【0115】更にスプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはU.S.4,834,306号、同5,226,613号に開示されている。

【0116】このカラー撮影材料を用いてカラーベーバーや熱現像感光材料にプリントを作製する方法として、特開平5-241251号、同5-19364号、同5-19363号記載の方法を用いることができる。

【0117】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0118】実施例1

平均分子量150000のゼラチン12.5g、臭化カリウム4.35gおよび沃化カリウム0.32gを含む蒸留水950mlを反応容器中に入れ、45°Cに昇温した。この溶液に強く攪拌しながら硝酸銀8.3gを含む水溶液50mlと臭化カリウム2.67gを含む水溶液50ml

とを45秒間で添加した。添加終了後六塩化イリジウム酸カリウム0.38mgを加えた。4分間45°Cに保った後、反応溶液の温度を63°Cに上昇させた。ゼラチン17.0gを蒸留水130mlと共に加えた後、硝酸銀51.2gを含む水溶液150mlと臭化カリウムの24.8%水溶液とを添加流量を加速しながら、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0mVとなるように13分間にわたって添加した。添加終了後2分間63°Cに保った後、反応液の温度を45°Cに下降させた。次いで、硝酸銀5.9gを含む水溶液50mlと沃化カリウム5.82gを含む水溶液320mlとを5分間にわたって添加した。さらに硝酸銀104.3gを含む水溶液350mlと臭化カリウムの2.5%水溶液とを反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して90mVとなるように45分間にわたって添加した。添加終了後臭化カリウム1.4gおよびエチルチオスルホン酸ナトリウム4mgを加え、45°Cで5分間保った後、温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。得られた乳剤は球相当の直径で表した平均粒子サイズ0.37μm、平均粒子直径を平均粒子厚みで除した比が2.2の六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この乳剤を乳剤A-1とした。乳剤A-1とは、粒子形成時の銀電位を変えることで粒子直径／厚み比が3.8および5.4の粒子を調製し、乳剤A-2およびA-3とした。

【0119】次に平均分子量150000のゼラチン0.74gおよび臭化カリウム0.7gを含む蒸留水930mlを反応容器中に入れ、40°Cに昇温した。この溶液に強く攪拌しながら硝酸銀1.2gを含む水溶液30mlと臭化カリウム0.82gを含む水溶液30mlとを30秒間で添加した。添加終了後1分間40°Cに保った後、反応溶液の温度を75°Cに上昇させた。ゼラチン27.0gを蒸留水200mlと共に加えた後、硝酸銀22.5gを含む水溶液100mlと臭化カリウム15.43gを含む水溶液80mlとを添加流量を加速しながら11分間にわたって添加した。次いで硝酸銀75.1gを含む水溶液250mlと沃化カリウムを硝酸カリウムとのモル比3:9.7で含む水溶液（臭化カリウムの濃度26%）とを添加流量を加速しながら、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して2mVとなるように20分間で添加した。さらに硝酸銀18.7gを含む水溶液75mlと臭化カリウムの21.9%水溶液とを3分間にわたって、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0mVとなるように添加した。添加終了後1分間75°Cに保った後、反応液の温度を55°Cに下降させた。次いで、硝酸銀8.1gを含む水溶液120mlと沃化カリウム7.26gを含む水溶液320mlとを5分間にわたって添加した。添加終了後臭化カリウム5.5gおよび六塩化イリジウム酸カリウム0.04mgを加え、55°Cで1分間保った後、さらに硝酸銀44.3gを含む水溶液180mlと臭化カリウム34.0gを含む水溶液160mlとを8

分間にわたって添加した。温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。得られた乳剤は球相当の直径で表した平均粒子サイズ0. 66 μm、平均粒子直径を平均粒子厚みで除した比が3. 8の六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この乳剤を乳剤B-1とした。乳剤B-1とは、粒子形成時の銀電位を変えることで粒子直径／厚み比が5. 4および7. 1の粒子を調製し、乳剤B-2およびB-3とした。

【0120】平均分子量15000のゼラチン7. 9gと臭化カリウム4. 5gを含む水溶液1600mlを40℃に昇温した。この溶液に強く攪拌しながら硝酸銀8. 9gを含む水溶液と臭化カリウム6. 2gおよび沃化カリウム0. 39gを含む水溶液とを40秒間にわたって添加した。38gのゼラチンを添加した後、溶液を58℃に昇温した。次いで硝酸銀5. 6gを含む水溶液を添加した後、0. 1モルのアンモニアを添加し、15分間熟成した後酢酸でpH5. 0に中和した。さらに硝酸銀219. 0gを含む水溶液と臭化カリウムの20%水溶液とを添加流量を加速しながら、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して-10mVとなるように添加した。溶液の温度を下げ、定法により脱塩した後、50gのゼラチンを加え40℃でpH5. 8、pAg8. 8に調整した。得られた乳剤は1kg当たり銀を1. 0モル、ゼラチンを80. 0g含有していた。また、含まれるハロゲン化銀粒子の球相当の直径で表した平均粒子サイズは0. 25 μm、平均粒子直径を平均粒子厚みで除した比は6. 0、形状は六角平板状であった。この乳剤を種乳剤として銀量が2. 76モル%となる量と、臭化カリウム0. 92gそしてゼラチン25. 3gを含む水溶液850mlを75℃に昇温した。この溶液にベンゼンチオスルホン酸ナトリウム0. 05%メタノール溶液10mlを添加した後、強く攪拌しながら硝酸銀90. 5gを含

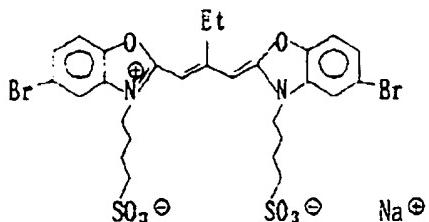
む水溶液430mlと、沃化カリウムを臭化カリウムとのモル比3: 9.7で含む水溶液（臭化カリウムの濃度1.5%）とを添加流量を加速しながら、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0mVとなるように38分間で添加した。75℃で2分間保った後、硝酸銀18. 5gを含む水溶液125mlと臭化カリウムの26. 5%水溶液とを反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して0mVとなるように5分間かけて添加した。75℃で2分間保った後、溶液の温度を55℃に降温した。次いで硝酸銀9. 0gを含む水溶液100mlと沃化カリウム7. 81gを含む水溶液320mlとを5分間かけて添加した。臭化カリウム4. 69gを添加した後さらに硝酸銀47. 1gを含む水溶液180mlと臭化カリウム33. 11gを含む水溶液130mlとを14分間にわたって添加した。その後溶液の温度を下げ、定法に従って脱塩した。得られた乳剤は球相当の直径で表した平均粒子サイズ0. 86 μm、平均粒子直径を平均粒子厚みで除した比が3. 8の六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この乳剤を乳剤C-1とした。乳剤C-1とは、粒子形成時の銀電位を変えることで粒子直径／厚み比が5. 4および7. 1の粒子を調製し、乳剤C-2およびC-3とした。

【0121】これらの乳剤に下記の分光増感色素、化合物I、チオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加して分光増感および化学増感を施した。このとき、分光増感色素は各乳剤の粒子表面積に比例させて変化させた。また、化学増感剤の量は各々の乳剤の化学増感の程度が最適になるように調節した。こうして調製した緑感性乳剤はA-2gのようにgの添え字を付けて表した。

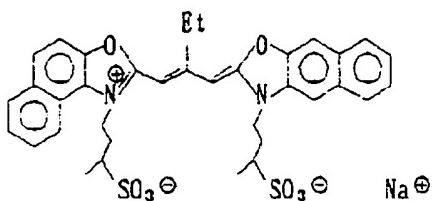
【0122】

【化23】

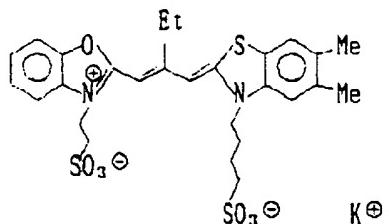
緑感性乳剤用増感色素I

乳剤B-2に対し8. 4×10^{-4} モル／モル銀

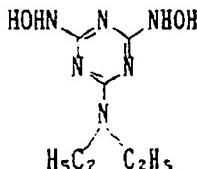
緑感性乳剤用増感色素II

乳剤B-2に対し2. 2×10^{-4} モル／モル銀

緑感性乳剤用増感色素III

乳剤B-2に対し3. 2×10^{-5} モル／モル銀

化合物I



【0123】次に塩基プレカーサーとして用いる水酸化亜鉛の分散物を調製した。一次粒子の粒子サイズが0.2 μm の水酸化亜鉛の粉末3.1 g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1.6 gおよびポリアクリル酸ソーダ0.4 g、石灰処理オセインゼラチン8.5 g、水158.5 mlを混合し、この混合物をガラスピーブズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスピーブズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物1.88 gを得た。

【0124】さらに、マゼンタカプラーの乳化分散物を調製した。マゼンタカプラー(a)7.80 g、現像主薬(b)5.45 g、被り防止剤(c)2 mg、高沸点有

機溶媒(d)8.21 gおよび酢酸エチル24.0 mlを60°Cで溶解した。石灰処理ゼラチン12.0 gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6 gを溶解した水溶液150 g中に先の溶液を混合し、ディゾルバ一攪拌機を用いて10,000回転で20分間かけて乳化分散した。分散後、全量が300 gとなるように蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。これらの分散物と、先に調製したハロゲン化銀乳剤を組み合わせて表1、表2、表3に示す試料101から114の14種類の熱現像カラー写真感光材料を作成した。

【0125】

【表1】

		(単位mg/m ²)					
		試料101	試料102	試料103	試料104	試料105	試料106
保 護 層	石灰処理セラン	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	エトキシ(イカ)	50	50	50	50	50	50
	界面活性剤(f)	100	100	100	100	100	100
	界面活性剤(g)	300	300	300	300	300	300
	水溶性カーボン(h)	15	15	15	15	15	15
	硬膜剤(i)	35	35	35	35	35	35
中 間 層	石灰処理セラン	375	375	375	375	375	375
	界面活性剤(g)	15	15	15	15	15	15
	水溶性カーボン(h)	1100	1100	1100	1100	1100	1100
	水溶性カーボン(h)	15	15	15	15	15	15
マニタ発色層	石灰処理セラン	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	乳剤(塗布装置機器)	A-2g 863	A-2g 1726	A-2g 4315	B-2g 863	B-2g 1726	B-2g 4315
	パンチカバー(a)	637	637	637	637	637	637
	現像主薬(b)	444	444	444	444	444	444
	被り防止剤(c)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	高沸点有機溶媒(d)	670	670	670	670	670	670
	界面活性剤(e)	33	33	33	33	33	33
	水溶性カーボン(h)	14	14	14	14	14	14
マニタ発色層	石灰処理セラン						
	乳剤						
	パンチカバー(a)						
	現像主薬(b)						
	被り防止剤(c)						
	高沸点有機溶媒(d)						
	界面活性剤(e)						
マニタ発色層	石灰処理セラン						
	乳剤						
	パンチカバー(a)						
	現像主薬(b)						
	被り防止剤(c)						
	高沸点有機溶媒(d)						
	界面活性剤(e)						
透明PETベース(120μ)							

【0126】

【表2】

表2

		試料107	試料108	試料109	試料110	試料111	試料112	(単位ng/m ²)
保護層	石灰処理セイジン	1000	1000	1000	1000	1000	1000	
	ウレthane(シル)	50	50	50	50	50	50	
	界面活性剤(f)	100	100	100	100	100	100	
	界面活性剤(g)	300	300	300	300	300	300	
	水溶性剤(h)	15	15	15	15	15	15	
	硬膜剤(i)	35	35	35	35	35	35	
中間層	石灰処理セイジン	375	375	375	375	375	375	
	界面活性剤(g)	15	15	15	15	15	15	
	水硬化型樹	1100	1100	1100	1100	1100	1100	
	水溶性剤(h)	15	15	15	15	15	15	
マニク発色層	石灰処理セイジン	2000	2000	2000	2000	500	500	
	乳剤(塗布設置換算)	B-2g 1079	B-2g 1079	B-2g 1079	B-3g 1079	B-2g 1079	B-2g 1079	
	A-1g	647	A-2g 647	A-3g 647	A-3g 647			
	マニカカ(a)	637	637	637	637	159	156	
	現像主剤(b)	444	444	444	444	111	111	
	被り防止剤(c)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.05	0.05	
	高沸点有機溶媒(d)	670	670	670	670	168	168	
	界面活性剤(e)	33	33	33	33	8	8	
	水溶性剤(h)	14	14	14	14	4	4	
マニク発色層	石灰処理セイジン					1500	1500	
	乳剤					A-2g	A-3g	
	マニカカ(a)					647	647	
	現像主剤(b)					477	477	
	被り防止剤(c)					333	333	
	高沸点有機溶媒(d)					0.15	0.15	
マニク発色層	界面活性剤(e)					504	504	
	水溶性剤(h)					24	24	
	石灰処理セイジン					12	12	
	乳剤							
	マニカカ(a)							
	現像主剤(b)							
マニク発色層	被り防止剤(c)							
	高沸点有機溶媒(d)							
	界面活性剤(e)							
	水溶性剤(h)							
透明PETベース(120μ)								

【0127】

【表3】

表3

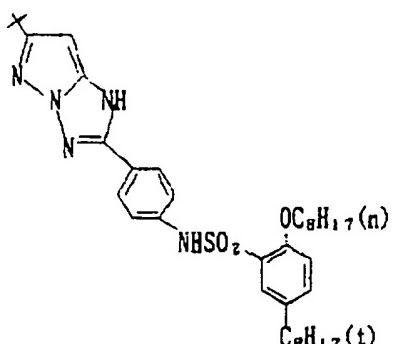
(単位mg/m²)

		試料113	試料114
保 護 層	石灰処理セチン	1000	1000
	マット剤(シリカ)	50	50
	界面活性剤(f)	100	100
	界面活性剤(g)	300	300
	水溶性リマー(h)	15	15
	硬軟調剤(i)	35	33
中 間 層	石灰処理セチン	375	375
	界面活性剤(g)	15	15
	水酸化亜鉛	1100	1100
	水溶性リマー(h)	15	15
マゼンタ発色層	石灰処理セチン	500	150
	乳剤(塗布重量換算) B-3g 1079	C-3g 647	
	マゼンタカラー(a)	159	48
	現像主葉(b)	111	33
	被り防止剤(c)	0.05	0.02
	高沸点有機溶媒(d)	168	50
	界面活性剤(e)	8	3
	水溶性リマー(h)	4	1
	マゼンタ発色層	1500	220
	乳剤 A-3g	B-2g 647	475
マゼンタ発色層	マゼンタカラー(a)	477	70
	現像主葉(b)	333	49
	被り防止剤(c)	0.15	0.02
	高沸点有機溶媒(d)	504	74
	界面活性剤(e)	24	4
	水溶性リマー(h)	12	2
	マゼンタ発色層		1400
マゼンタ発色層	乳剤 A-2g		604
	マゼンタカラー(a)		446
	現像主葉(b)		311
	被り防止剤(c)		0.14
	高沸点有機溶媒(d)		469
	界面活性剤(e)		23
	水溶性リマー(h)		10
透明PETベース(120μ)			

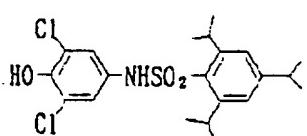
【0128】

【化24】

マゼンタカブラー (a)

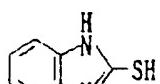


現像主薬 (b)



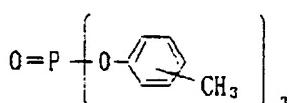
【0129】

被り防止剤 (c)



【化25】

高沸点有機溶媒 (d)



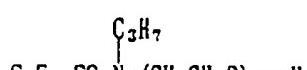
界面活性剤 (e)



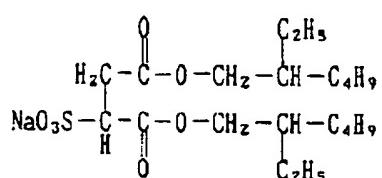
【0130】

【化26】

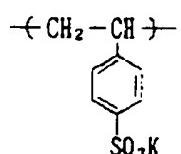
界面活性剤 (f)



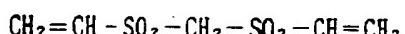
界面活性剤 (g)



水溶性ポリマー (h)



硬膜剤 (i)



【0131】さらに、表4、表5、表6のような処理材料P-1およびP-2を作成した。

【0132】

【表4】

表4 処理材料P-1の構成

層構成	添加剤	添加量 (mg/m ²)
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(j)	60
	水溶性ポリマー(k)	200
	添加剤(l)	80
	硫酸パラジウム	3
	硝酸カリウム	12
	マット剤(m)	10
	界面活性剤(g)	7
	界面活性剤(n)	7
	界面活性剤(o)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(k)	24
	硬膜剤(p)	180
	界面活性剤(e)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(k)	360
	水溶性ポリマー(q)	700
	水溶性ポリマー(r)	600
	高沸点溶媒(s)	2000
	添加剤(t)	20
	ヒドントインカリウム	260
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
第1層 下塗り層	界面活性剤(e)	24
	石灰処理ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(j)	12
	界面活性剤(g)	14
	硬膜剤(p)	185
透明支持体A (63 μm)		

[0133]

【表5】

表5 处理材料P-2の構成

層構成	添加素材	添加量 (mg/m ²)
第4層	酸処理ゼラチン	180
	水溶性ポリマー(j)	60
	水溶性ポリマー(k)	200
	硝酸カリウム	12
	マット剤(m)	10
	界面活性剤(g)	7
	界面活性剤(n)	7
	界面活性剤(o)	10
第3層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(k)	24
	硬膜剤(p)	180
	界面活性剤(e)	9
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(k)	120
	水溶性ポリマー(q)	700
	水溶性ポリマー(r)	600
	高沸点溶媒(s)	2000
	添加剤A	1270
	添加剤B	683
第1層	ゼラチン	190
	水溶性ポリマー(j)	12
	界面活性剤(g)	14
	硬膜剤(p)	185
透明支持体A (6.3 μm)		

【0134】

【表6】

表6 支持体Aの構成

層名称	組成物	重量 (mg/m ²)
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレート-ステレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸共重合体	1000
	PMMAラテックス (平均粒径 1.2 μ)	120
		63720

【0135】

【化27】

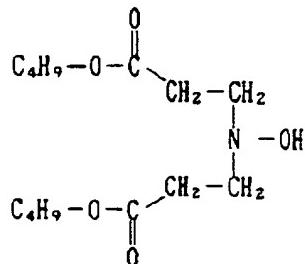
表7

	試料1 0 1	試料1 0 2	試料1 0 3	試料1 0 4	試料1 0 5	試料1 0 6	試料1 0 7
使用乳剤-1	A - 2 g	A - 2 g	A - 2 g	B - 2 g	B - 2 g	B - 2 g	A - 1 g
平均投影面積 (μm^2)	0.1963	0.1963	0.1963	0.7088	0.7088	0.7088	0.1385
塗布銀量 (g/ m^2)	0.8630	1.7260	4.3150	0.8630	1.7260	4.3150	0.6470
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	8.8724	17.7448	44.3620	1.5749	3.1498	7.8745	6.6517
	-	-	-	-	-	-	B - 2 g
使用乳剤-2	-	-	-	-	-	-	0.7088
平均投影面積 (μm^2)							1.0790
塗布銀量 (g/ m^2)							1.9691
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)							
	-	-	-	-	-	-	-
使用乳剤-3	-	-	-	-	-	-	-
平均投影面積 (μm^2)							-
塗布銀量 (g/ m^2)							-
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)							-
	-	-	-	-	-	-	-
本発明に規定の比*	-	-	-	-	-	-	-
塗布銀量の比	比較						
粒子個数の比	比較						
値考							

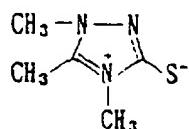
* 塗布銀量を平均粒子投影面積の3/2乗で除した量の比(以下同じ)

高沸点溶媒 (s) 塩バラ40 (株の森(株) 製)

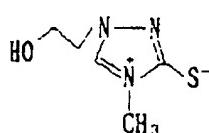
添加剤 (t)



添加剤A



添加剤B



【0137】これらの感光材料に、光学楔と緑フィルターを介して1000luxで1/100秒の露光を施した。露光後の感光材料の表面に40°Cの温水を15ml/m²付与し、処理材料P-1と互いの膜面どうしを重ね合わせた後、ヒートドラムを用いて83°Cで30秒間熱現像した。処理後感光材料を剥離するとマゼンタ発色の楔形画像が得られた。これらの試料に対して、処理材料P-2を用いて第二工程の処理を施した。第二工程の処理は、第一の処理を施した後の感光材料に10cc/m²の水を塗布し、処理材料P-2と貼り合わせ、60°Cで30秒加熱した。得られた発色試料の透過濃度を測定し、所謂特性曲線を得た。被り濃度よりも0.15高い濃度に対応する露光量の逆数をもって相対感度とし、試料101の値を100とした相対値で表した。また、最大発色濃度をもって現像性の目安とした。また、被り濃度より

も0.1高い濃度を与える露光量と、最高濃度よりも0.2低い濃度に対応する露光量との差を対数で表した値をもってラチチュードとした。

【0138】次に、これらの試料の粒状度を調べるのに、マゼンタ発色濃度が1.0となるように露光を施し、同様の熱現像を行い発色片を作成し、ディフューズ光源を用いて48μm径のアバーチャーでRMS粒状度を測定した。従来の液現像との比較を行うために、同じく露光後の試料をカラーネガティブフィルム用処理CN-16を用いて38°C、185秒の現像条件で処理を行い、これらについても同様にRMS粒状度を測定した。これらの感光材料のハロゲン化銀の塗布粒子数の関係を表7～表9に、結果を表10にまとめた。

【0139】

【表7】

表7

	試料1 0 1	試料1 0 2	試料1 0 3	試料1 0 4	試料1 0 5	試料1 0 6	試料1 0 7
	A - 2 g	A - 2 g	A - 2 g	B - 2 g	B - 2 g	B - 2 g	A - 1 g
使用乳剤 - 1							
平均投影面積 (μm^2)	0.1963	0.1963	0.1963	0.7088	0.7088	0.7088	0.1385
塗布銀量 (g/ μm^2)	0.8630	1.7260	4.3150	0.8630	1.7260	4.3150	0.0470
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ μm^2)	8.8724	17.7448	44.3620	1.5749	3.1498	7.8745	6.6517
使用乳剤 - 2							
平均投影面積 (μm^2)							
塗布銀量 (g/ μm^2)							
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ μm^2)							
使用乳剤 - 3							
平均投影面積 (μm^2)							
塗布銀量 (g/ μm^2)							
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ μm^2)							
本発明に規定の比*	-	-	-	-	-	-	1/0.1441
粒子個数の比	-	-	-	-	-	-	1/0.2960
備考	比較	比較	比較	比較	比較	比較	本発明

* 塗布銀量を平均粒子投影面積の3/2乗で除した値の比(以下同じ)

表 8

	試料108	試料109	試料110	試料111	試料112	試料113	試料114
	A - 2 g	A - 3 g	A - 3 g	A - 3 g	A - 3 g	A - 3 g	A - 2 g
使用乳剤-1	0.1963	0.2552	0.1963	0.2552	0.2552	0.2552	0.1963
平均投影面積 (μm^2)							
塗布銀量 (g/ m^2)	0.6470	0.6470	0.6470	0.6470	0.6470	0.6470	0.6040
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	6.6517	6.6517	6.6517	6.6517	6.6517	6.6517	6.2097
使用乳剤-2	B - 2 g	B - 2 g	B - 3 g	B - 2 g	B - 2 g	B - 3 g	B - 2 g
平均投影面積 (μm^2)	0.7088	0.7088	0.8495	0.7088	0.7088	0.8495	0.7088
塗布銀量 (g/ m^2)	1.0790	1.0790	1.0790	1.0790	1.0790	1.0790	0.4750
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	1.3691	1.3691	1.9691	1.9691	1.9691	1.9691	0.8668
使用乳剤-3	-	-	-	-	-	-	C - 3 g
平均投影面積 (μm^2)							1.6286
塗布銀量 (g/ m^2)							0.6470
粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)							0.5349
本発明に規定の比*	1/0.2431	1/0.3603	1/0.2746	1/0.2431	1/0.3603	1/0.2746	1/0.1146/0.0448
粒子個数の比	1/0.2960	1/0.2960	1/0.2960	1/0.2960	1/0.2960	1/0.2960	1/0.1396/0.0861
備考	比較	比較	比較	比較	本発明 本発明 本発明	本発明 本発明 本発明	本発明

【0141】

表 9

	試料101	試料102	試料103	試料104	試料105	試料106	試料107	試料108	試料109	試料110
濃度	100	108	91	361	534	509	521	523	525	610
最高濃度	2.91	3.09	3.25	1.75	2.34	2.85	2.90	2.82	2.70	2.79
平均濃度	1.42	1.36	1.31	1.61	1.45	1.42	2.25	2.10	1.69	2.14
RMS 粒状度										
熱現像	0.011	0.012	0.011	0.018	0.014	0.012	0.013	0.013	0.016	0.013
CN-16 处理	0.021	0.020	0.021	0.033	0.032	0.028	0.024	0.025	0.028	0.026
備考	比較	比較	比較	比較	比較	比較	本発明	本発明	比較	本発明

【0142】

【表10】

表10

	試料111	試料112	試料113	試料114
感度	499	501	583	998
最高濃度	2.79	2.68	2.76	2.78
ラチュード	2.49	1.82	2.53	3.47
RMS 粒状度				
熱現像	0.011	0.015	0.011	0.011
CN-16 处理	0.024	0.027	0.023	0.023
備考	本発明	比較	本発明	本発明

【0143】結果から以下のことがわかる。まず、1種類の乳剤を用いた試料101から106では、感度、ラチュードと粒状度を両立させることができない。すなわち、小サイズの乳剤を用いた試料101から103では粒状度は良いものの感度が不足する。大きいサイズの乳剤を用いた試料104から106では感度は高いものの、粒状度が大きく、乳剤塗布量を増やすことで粒状度を良化させようとするラチュードが不足する。平均粒子サイズの異なる2種類の乳剤を用いた試料107から110のデータを見ると、本発明の規定のように感光材料の単位面積当たりのハロゲン化銀粒子個数の比を平均粒子投影面積の大きい乳剤ほど、乳剤の塗布銀量を平均粒子投影面積の3/2乗で除した値の比よりも大きとした試料の方が好ましい結果を与える。すなわち、試料107、108および110では高感度と広いラチュードが得られ、かつ粒状度に優れている。本発明の規定

青感性乳剤用増感色素IV

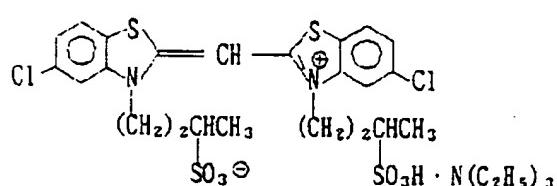
を満足しない試料109では粒状度が悪化し、かつ狭いラチュードしか得られない。また、試料108と111、試料109と112、そして試料110と113を比較すると明らかのように、本発明の上記の効果は平均粒子投影面積の異なる乳剤を別層に塗設した方がより顕著に現れる。さらに、本発明の効果は従来のネガティブフィルム用の現像ステップCN-16を用いた場合には認められず、本発明に規定する熱現像を施したときに初めて顕著に現れる。こうした効果は公知の技術からは全く予想されない驚くべき発見であった。

【0144】実施例2

実施例1で作成したハロゲン化銀乳剤の分光増感に使用する分光増感色素を以下に示すものに変更することで青感性および赤感性の乳剤を調製した。

【0145】

【化29】

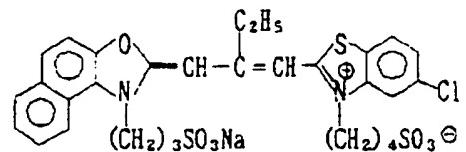


乳剤B-2 に対し 6×10^{-4} モル／モル銀

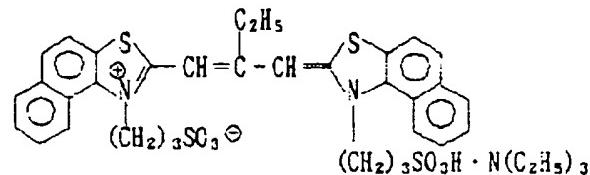
【0146】

【化30】

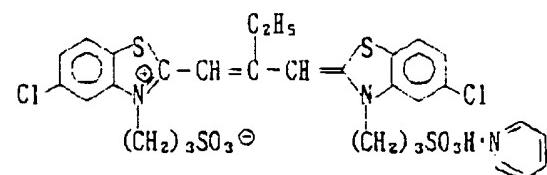
赤感性乳剤用増感色素V

乳剤B-2 に対し 3×10^{-4} モル／モル銀

赤感性乳剤用増感色素VI

乳剤B-2 に対し 1×10^{-5} モル／モル銀

赤感性乳剤用増感色素VII

乳剤B-2 に対し 5×10^{-4} モル／モル銀

【0147】また、実施例1のカプラー分散物の調製方法に従ってシアンおよびイエローのカプラー分散物も調製した。さらに、熱現像処理時に脱色可能な着色層を形成する目的で下記のイエロー、マゼンタそしてシアンのロイコ色素と亜鉛錯体とを組合せて着色剤の分散物も調製した。このようにして得られたハロゲン化銀乳剤、カ

プラー分散物および着色剤分散物を使用して表11～表14に示す多層構成の熱現像カラー感光材料を作成した。

【0148】

【表11】

表 1 1

(単位mg/m²)

		試料201	試料202	試料203	試料204
保護層	石灰処理セラチン	1000	1000	1000	1000
	ワット剤(クリカ)	50	50	50	50
	界面活性剤(f)	100	100	100	100
	界面活性剤(g)	300	300	300	300
	水溶性ポリマー(h)	15	15	15	15
	硬膜剤(i)	98	98	98	91
中間層	石灰処理セラチン	375	375	375	375
	界面活性剤(g)	15	15	15	15
	水酸化亜鉛	1100	1100	1100	1100
	水溶性ポリマー(h)	15	15	15	15
イロ-発色層	石灰処理セラチン	2000	500	500	150
	乳剤 (塗布銀量換算)	B-2b 1726	B-2b 1079	B-2b 1079	C-3b 647
	イロ-カラー(u)	760	190	190	57
	現像主剤(v)	546	137	137	41
	被り防止剤(w)	57	14	14	4
	高沸点有機溶媒(d)	670	168	168	50
	界面活性剤(e)	33	8	8	3
	水溶性ポリマー(h)	14	4	4	1
イロ-発色層	石灰処理セラチン		1500	1500	220
	乳剤 (塗布銀量換算)		A-3b 647	A-2b 647	B-2b 475
	イロ-カラー(u)		570	570	84
	現像主剤(v)		410	410	60
	被り防止剤(w)		43	43	6
	高沸点有機溶媒(d)		503	503	74
	界面活性剤(e)		24	24	4
	水溶性ポリマー(h)		12	12	2

[0149]

【表 1 2】

表12

		試料201	試料202	試料203	試料204
エロ-発色層	石灰処理セチン 乳剤 (塗布銀量換算) エローカラー(u) 現像主葉(v) 被り防止剤(w) 高沸点有機溶媒(d) 界面活性剤(e) 水溶性利マ-(h)				1400 A-2b 604 532 382 40 469 23 10
中間層	石灰処理セチン 界面活性剤(e) ロイコ色素(x) 顕色剤(y) 水溶性利マ-(h)	750 15 303 433 15	750 15 303 433 15	750 15 303 433 15	750 15 303 433 15
マゼンタ発色層	石灰処理セチン 乳剤 (塗布銀量換算) マゼンタカラー(a) 現像主葉(b) 被り防止剤(c) 高沸点有機溶媒(d) 界面活性剤(e) 水溶性利マ-(h)	2000 B-2g 1726 637 444 0.20 670 33 14	500 B-2g 1079 159 111 0.05 168 8 4	500 B-2g 1079 159 111 0.05 168 8 4	150 C-3g 647 48 33 0.02 50 3 1
マゼンタ発色層	石灰処理セチン 乳剤 マゼンタカラー(a) 現像主葉(b) 被り防止剤(c) 高沸点有機溶媒(d) 界面活性剤(e) 水溶性利マ-(h)		1500 A-3g 647 477 333 0.15 504 24 12	1500 A-2g 647 477 333 0.15 504 24 12	220 B-2g 475 70 49 0.02 74 4 2

[0150]

【表13】

表13

		試料201	試料202	試料203	試料204
マゼンタ発色層	石灰処理セチル 乳剤				1400
	マゼンタオブラー(a)				A-2g
	現像主薬(b)				604
	被り防止剤(c)				445
	高沸点有機溶媒(d)				311
	界面活性剤(e)				0.14
	水溶性シリマー(h)				469
中間層	石灰処理セチル	900	900	900	900
	界面活性剤(e)	15	15	15	15
	ロイコ色素(z)	345	345	345	345
	顔色剤(y)	636	636	636	636
	水酸化亜鉛	1100	1100	1100	1100
	水溶性シリマー(h)	15	15	15	15
シアン発色層	石灰処理セチル 乳剤	2000 B-2r	500 B-2r	500 B-2r	150 C-3r
		1726	1079	1079	647
	シアンオブラー(aa)	872	218	218	65
	現像主薬(b)	444	111	111	33
	被り防止剤(c)	0.45	0.11	0.11	0.03
	高沸点有機溶媒(d)	670	168	168	50
	界面活性剤(e)	33	8	8	3
	水溶性シリマー(h)	14	4	4	1

【0151】

【表14】

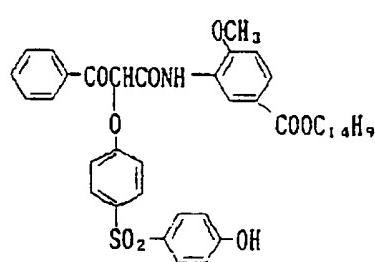
表14

		試料201	試料202	試料203	試料204
シアン発色層	石灰処理セチル 乳剤		1500 A-3r	1500 A-2r	220 8-2r
	シアンカブラー(aa)		647	647	475
	現像主薬(b)		654	654	96
	被り防止剤(c)		333	333	49
	高沸点有機溶媒(d)		0.34	0.34	0.05
	界面活性剤(e)		504	504	74
	水溶性剤(f-h)		24	24	4
シアン発色層	石灰処理セチル 乳剤				1400 A-2r
	シアンカブラー(aa)				604
	現像主薬(b)				610
	被り防止剤(c)				311
	高沸点有機溶媒(d)				0.32
	界面活性剤(e)				469
	水溶性剤(f-h)				23
ハレーション 防止層	石灰処理セチル 界面活性剤(e)	750	750	750	750
	ロイコ色素(ab)	15	15	15	15
	頭色剤(y)	243	243	243	243
	水溶性剤(f-h)	425	425	425	425
	透明PETベース(120μ)	15	15	15	15

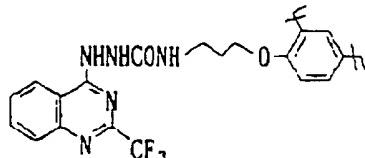
【0152】

【化31】

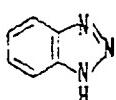
イエローカブラー(u)



現像主薬(v)



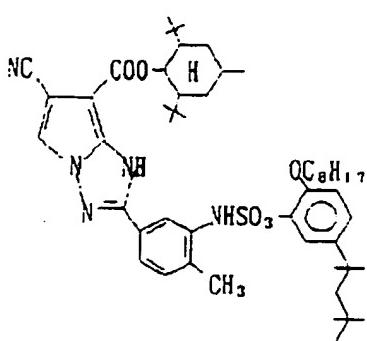
被り防止剤(w)



【0153】

【化32】

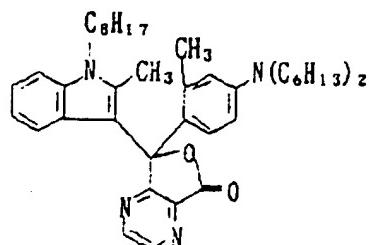
シアンカブラー (aa)



[0154]

【化33】

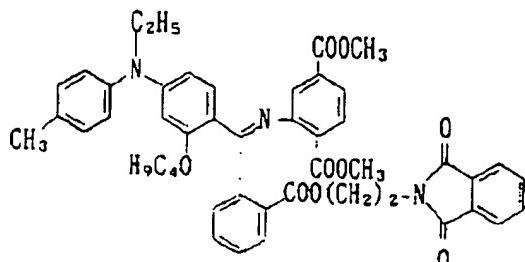
ロイコ色素 (ab)



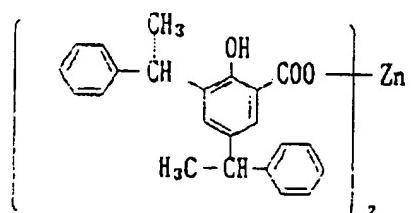
[0155]

【化34】

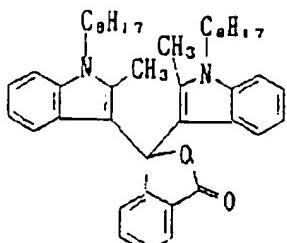
イエロー発色ロイコ色素 (x)



顔色剤 (y)



マゼンタ発色ロイコ色素 (z)



【0156】これらの感光材料の写真特性を実施例1と同様に試験した。まず、各感光材料に光学楔と青、緑そして赤フィルターを介して1000luxで1/100秒の露光を施した。露光後の感光材料の表面に40℃の温水を1.5ml/m²付与し、実施例1で用いた処理部材お互いの膜面どうしを重ね合わせた後、ヒートドラムを用いて83℃で30秒間熱現像した。処理後に感光材料を剥離すると青フィルターを用いて露光した試料ではイエロー発色の楔形画像が、緑フィルターを用いて露光した試

料ではマゼンタ発色の楔形画像が、そして赤フィルターを用いて露光した試料ではシアン発色の楔形画像が得られた。これらの発色試料の透過濃度を測定し、実施例1と同様に特性値を求めた。感度は試料201の青感性、緑感性そして赤感性の感度をそれぞれ100とした相対値で表した。次に、これらの試料の粒状度を調べるのに、イエロー、マゼンタそしてシアン発色濃度が1.0となるように露光を施し、同様の熱現像を行って発色片を作成し、ディフューズ光源を用いて48μm径のアバ

ーチャーでRMS粒度を測定した。従来の液現像との比較を行うために、同じく露光後の試料をカラーネガティブフィルム用処理CN-16を用いて38°C、18.5秒の現像条件で処理を行い、pH1.0のアルカリバッファ液に浸漬した後乾燥し、これらについても同様にRMS

S粒度を測定した。これらの感光材料のハロゲン化銀の塗布粒子数の関係を表15、表16に、結果を表17にまとめた。

【0157】

【表15】

表15

		試料4201	試料4202	試料4203	試料4204
青感層	使用乳剤-1	B-2b	A-3b	A-2b	A-2b
	平均投影面積 (μm^2)	0.7088	0.2552	0.1963	0.1963
	塗布銀量 (g/ m^2)	1.7260	0.6470	0.6470	0.6040
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	3.1498	6.6517	6.6517	6.2097
	使用乳剤-2	-	B-2b	B-2b	B-2b
	平均投影面積 (μm^2)		0.7088	0.7088	0.7088
	塗布銀量 (g/ m^2)		1.0790	1.0790	0.4750
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)		1.9691	1.9691	0.8668
	使用乳剤-3	-	-	-	C-3b
	平均投影面積 (μm^2)				1.6286
	塗布銀量 (g/ m^2)				0.6470
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)				0.5349
緑感層	本発明に規定の比	-	1/0.3600	1/0.2431	1/0.1146/0.0448
	粒子個数の比	-	1/0.2960	1/0.2960	1/0.1396/0.0861
	使用乳剤-1	B-2b	A-3b	A-2b	A-2b
	平均投影面積 (μm^2)	0.7088	0.2552	0.1963	0.1963
	塗布銀量 (g/ m^2)	1.7260	0.6470	0.6470	0.6040
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	3.1498	6.6517	6.6517	6.2097
	使用乳剤-2	-	B-2b	B-2b	B-2b
	平均投影面積 (μm^2)		0.7088	0.7088	0.7088
	塗布銀量 (g/ m^2)		1.0790	1.0790	0.4750
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)		1.9691	1.9691	0.8668
	使用乳剤-3	-	-	-	C-3b
	平均投影面積 (μm^2)				1.6286
	塗布銀量 (g/ m^2)				0.6470
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)				0.5349
	本発明に規定の比	-	1/0.3603	1/0.2431	1/0.1146/0.0448
	粒子個数の比	-	1/0.2960	1/0.2960	1/0.1396/0.0861

【0158】

【表16】

表16

		試料201	試料202	試料203	試料204
赤感層	使用乳剤-1	B-2b	A-3b	A-2b	A-2b
	平均投影面積 (μm^2)	0.7088	0.2552	0.1963	0.1963
	塗布銀量 (g/ m^2)	1.7260	0.6470	0.6470	0.6040
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	3.1498	6.6517	6.6517	6.2097
使用乳剤-2	-	B-2b	B-2b	B-2b	B-2b
	平均投影面積 (μm^2)	-	0.7088	0.7088	0.7088
	塗布銀量 (g/ m^2)	-	1.0790	1.0790	0.4750
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	-	1.9691	1.9691	0.8668
使用乳剤-3	-	-	-	C-3b	-
	平均投影面積 (μm^2)	-	-	-	1.6286
	塗布銀量 (g/ m^2)	-	-	-	0.6470
	粒子個数 ($\times 10^{12}$ 個/ m^2)	-	-	-	0.5349
本発明に規定の比	-	1/0.3603	1/0.2431	1/0.1146/0.0448	-
	粒子個数の比	-	1/0.2960	1/0.2960	1/0.1396/0.0861
備考	比較	比較	本発明	本発明	本発明

【0159】

表11

【表17】

	試料201			試料202			試料203			試料204		
	B	G	R	B	G	R	B	G	R	B	G	R
感度	100	100	100	92	93	90	91	91	89	187	190	185
最高温度	2.18	2.25	2.21	2.61	2.49	2.43	2.48	2.39	2.35	2.41	2.35	2.32
ラチチュード	1.51	1.46	1.45	1.89	1.86	1.79	2.91	2.83	2.81	3.56	3.50	3.48
RMS粒度熱現像	0.013	0.014	0.016	0.014	0.015	0.016	0.010	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011
CN-16処理	0.030	0.033	0.034	0.027	0.028	0.030	0.025	0.024	0.027	0.022	0.023	0.025
備考	比較			比較			本発明			本発明		

【0160】結果から本発明の顕著な効果が明らかである。すなわち、本発明の規定によるハロゲン化銀粒子個数の比に従って構成された試料203および204では、短時間の熱現像においても優れた粒状性と広い露光

ラチチュードを得ることが可能となる。また、実施例1と同様に本発明の効果は通常のカラーネガティブフィルム用の処理液を用いた場合には認められず、本発明の熱現像方式において顕著に認められる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

G 0 3 C 7/392
7/407

識別記号 庁内整理番号

F I

G 0 3 C 7/392
7/407

技術表示箇所

Z

THIS PAGE BLANK (USPTO)